

(51) 国際特許分類7
H01M 2/02, 2/08

A1

(11) 国際公開番号

WO00/62354

(43) 国際公開日

2000年10月19日(19.10.00)

(21) 国際出願番号

PCT/JP00/02330

(22) 国際出願日

2000年4月10日(10.04.00)

(30) 優先権データ

特願平11/101528 1999年4月8日(08.04.99) JP
特願平11/145672 1999年5月25日(25.05.99) JP
特願平11/145687 1999年5月25日(25.05.99) JP
特願平11/147290 1999年5月26日(26.05.99) JP
特願平11/177964 1999年6月24日(24.06.99) JP
特願平11/202843 1999年7月16日(16.07.99) JP
特願平11/202888 1999年7月16日(16.07.99) JP
特願平11/202917 1999年7月16日(16.07.99) JP
特願平11/233162 1999年8月19日(19.08.99) JP
特願平11/266066 1999年9月20日(20.09.99) JP

(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)

大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.)[JP/JP]
〒162-8001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 Tokyo, (JP)

(72) 発明者 ; および

(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)

山下力也(YAMASHITA, Rikiya)[JP/JP]

山田一樹(YAMADA, Kazuki)[JP/JP]

平井裕一(HIRAI, Yuichi)[JP/JP]

望月洋一(MOCHIDUKI, Youichi)[JP/JP]

山下孝典(YAMASHITA, Takanori)[JP/JP]

関野 均(SEKINO, Hitoshi)[JP/JP]

福田 淳(FUKUDA, Jun)[JP/JP]

三上豪一(MIKAMI, Kouichi)[JP/JP]

中川博喜(NAKAGAWA, Hiroki)[JP/JP]

宮原美穂(MIYAHARA, Miho)[JP/JP]

河合千絵(KAWAI, Chie)[JP/JP]

新尾栄樹(ARAO, Hideki)[JP/JP]

後藤貴和(GOTO, Takakazu)[JP/JP]

〒162-8001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内 Tokyo, (JP)

(74) 代理人

佐藤一雄, 外(SATO, Kazuo et al.)

〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号

富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo, (JP)

(81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

添付公開書類

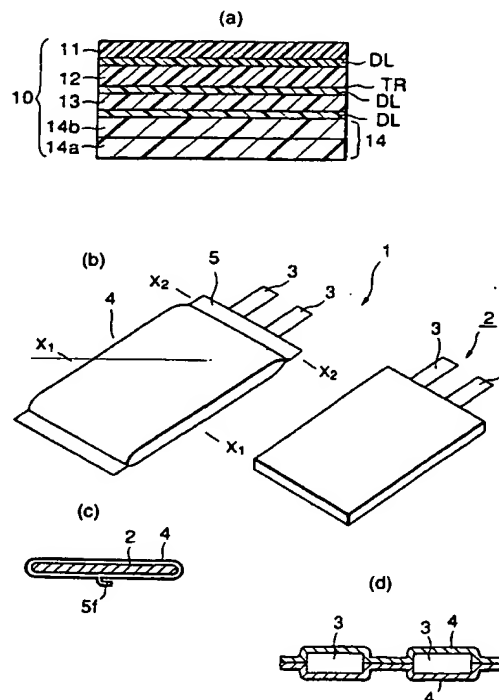
国際調査報告書

(54)Title: MATERIAL FOR PACKAGING CELL, BAG FOR PACKAGING CELL, AND ITS PRODUCTION METHOD

(54)発明の名称 電池用包装材料、電池包装用袋体およびその製造方法

(57) Abstract

A lithium cell comprises a bag (4) for packaging a cell and a lithium cell body (2) contained in the bag (4). The bag (4) is made of a material being a laminate (10) for packaging a cell. The laminate (10) is made up of an outermost layer (11), a barrier layer (12), and an innermost layer (14), or made up of an outermost layer (11), a barrier layer (12), an intermediate layer (13), and an innermost layer (14). The innermost layer (11) is made of a moldable basic material, the barrier layer (12) is made of a gas barrier material, the intermediate layer (13) is made of a moldable basic material, and the innermost layer (14) is made of a thermal adhesion basic material.



Best Available Copy

(57)要約

リチウム電池は電池包装用袋体 4 と、この電池包装用袋体 4 内に収納されたり
チウム電池本体 2 とを有している。電池包装用袋体 4 は積層体 1 0 からなる電池
用包装材料により形成される。積層体 1 0 は最外層 1 1 / バリア層 1 2 / 最内層
1 4、または最外層 1 1 / バリア層 1 2 / 中間層 1 3 / 最内層 1 4 とを有してい
る。このうち最外層 1 1 は成形性基材からなり、バリア層 1 2 はガスバリア材か
らなり、中間層 1 3 は成形性基材からなり、最内層 1 4 は熱接着性基材からなる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦
AG アンティグア・バーブーダ
AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストラリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴ
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CR コスタ・リカ
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェンコ
DE ドイツ
DK デンマーク

DM ドミニカ
DZ アルジェリア
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GR ギリシャ
GW ギニア・ビサウ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国

KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MA モロッコ
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア
共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
MZ モザンビーク
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウニー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア

RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シェラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴ
TJ タジキスタン
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダード・トバゴ
TZ タンザニア
UG ウガンダ
UA ウクライナ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴェトナム
YU ユーゴスラヴィア
ZA 南アフリカ共和国
ZW ジンバブエ

明 細 書

電池用包装材料、電池包装用袋体およびその製造方法

技 術 分 野

本発明は、耐酸性、耐有機溶剤性を有する積層体を備えた電池用包装材料、電池包装用袋体および電池包装用袋体の製造方法に関する。一般に電池、例えばリチウム電池としては、①液状電解液をもつもの、②ゲル状電解液をもつもの、および③固体電解質をもつものがあり、リチウム電池としてはリチウムイオン電池またはポリマー電池等がある。

背 景 技 術

現在、各種の素材をラミネートした各種の積層体を用いたパウチが主として包装材料として利用されている。一方、最近、積層体からなるパウチ内にリチウム電池本体を収納するリチウム電池の開発がなされている。

リチウム電池は、リチウム２次電池ともいわれ、高分子ポリマー電解質を持ち、リチウムイオンの移動で電流を発生する電池といわれ、正極・負極活性物質が高分子ポリマーからなるものを含むものである。

リチウム電池の構成は、正極集電材（アルミナ、ニッケル）／正極活性物質層（金属酸化物、カーボンブラック、金属硫化物、電解液、ポリアクリロニトリル等の高分子正極材料からなる）／電解質層／（プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、炭酸ジメチル、エチレンメチルカーボネート等のカーボネート系電解液、リチウム塩からなる無機固体電解質、ゲル電解質等からなる）／負極活性物質層（リチウム金属、合金、カーボン、電解液、ポリアクリロニトリル等の高分子負極材料／負極集電材（銅、ニッケル、ステンレス）及び、それらを包装する外装体からなる。

リチウム電池の用途としては、パソコン、携帯端末装置（携帯電話、PDA等）、ビデオカメラ、電気自動車、エネルギー貯蔵用蓄電池、ロボット、衛星等

に用いられる。

そして、該リチウム電池の構造は、アルミニウム、ニッケル等からなる正極集電材、金属酸化物、カーボンブラック、金属硫化物、電解液、ポリアクリルニトリル等の高分子正極材料からなる正極活性物質層、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、炭酸ジメチル、炭酸エチル、エチレンメチルカーボネート等のカーボネート系電解液、リチウム塩からなる無機固体電解質、ゲル電解質等からなる電解質層、リチウム金属、合金、カーボン、電解液、ポリアクリルニトリル等の負極活性物質層、銅、ニッケル、ステンレス等の負極集電材から構成するリチウム電池本体とそれを包装する外装体からなる。

前記リチウム電池の外装体としては、金属をプレス加工し円筒状または直方体状等に容器化した金属製缶、あるいは、最外層／アルミニウム／シーラント層から構成される多層フィルムを袋状にしたものが用いられていた。

しかるに、リチウム電池の外装体として次のような問題がある。金属製缶においては、容器外壁がリジッドであるため、電池自体の形状が決められてしまう。その為、ハード側を電池に合わせ設計するため、該電池を用いるハードの寸法が電池により決定されてしまい形状の自由度が少なくなる。

また、多層フィルムからなる袋状の外装体は、前記金属缶のように、電池自体により、電池を用いるハードの形状の自由度の制限は無くなるが、リチウム電池の外装体として要求される物性・機能を、十分に満足しうる包装材料はいまだ開発されていないのが現状である。前記要求される物性・機能とはつぎのようなものである。

例えば、リチウム電池の外装体としては、前記リチウム電池本体の基体部とハードと電池本体とをつなぐ電極の一部を外気と遮断した密封系に保持する必要がある、そのために、前記多層フィルムの最内層は、前記電極と接着性、特にヒートシール性を有することが必要である。電極は金属により構成されているため、前記最内層は金属とのヒートシール性が求められている。

また、リチウム電池は、充電／放電による内容物である電池の温度上昇によるヒートシールの安定性と密封系の確保や、使用される環境温度が、例えば夏季に

おける車のダッシュボードや、冬季における寒冷地での使用などに耐えるために用いられるハードとともに、耐熱性、耐寒性が求められ、前記の厳しい環境下においても、外装体としてヒートシールの安定性と密封系の確保が要求される。

また、リチウム電池の場合、その電池内容物として、カーボネート系溶剤とリチウム塩からなる電解質が外装体に悪影響を及ぼし多層フィルム層間の接着強度を低下させることがあった。すなわち、リチウム電池は溶剤（カーボネート系）を含むため、溶剤が多層フィルム層間の接着層を膨潤化させ接着強度を低下させる。

さらに、電解質の加水分解により酸と熱が発生し、金属から構成されるバリア層を腐食させ層間の接着強度を低下させ、また、発生する熱のために電池が発火することもある。また温度上昇により電池の起電力の低下が起こり、接続されている機器が停止、故障することもある。

これらの問題の要因となる前記電解質の加水分解は、いずれも、電池の密封系内に外部からの水分が浸入することによる。従って、外装体としては、外部からの水蒸気を遮断する（バリア性）が求められる。

また、リチウム電池に限らず、電池の外装体としては、該外装体の回りにある機器（ハード）と通電しないこと、また、電極同士が接触通電しショートすることがない構造が求められる。

リチウム電池の外装体として、前記金属缶、袋のほかに、成形トレイと蓋材とにより密封する形状も考えられる。この場合にも、ヒートシール性を有する最内層樹脂の選択と、前記トレイを成形する際の、成形性のよい積層体が求められていた。

発明の開示

本発明は、このような点を考慮してなされたものであり、リチウム電池を収納するため、水蒸気その他のガスバリア性に優れ、また、耐突き刺し性等をはじめ機械的強度があり、また高温においても使用可能であり、電解液に対しても安定した電池用包装材料、電池包装用袋体およびその製造方法を提供することを目的

とする。

本発明は、最外層／バリア層／最内層、または、最外層／バリア層／中間層／最内層からなる積層体を備え、当該最外層が、成形性を備えた基材から構成され、当該バリア層が、バリア性基材から構成され、当該中間層は成形性を備えた中間基材から構成され、当該最内層が、熱接着性基材から構成されていることを特徴とする電池用包装材料である。

本発明は、バリア層が、鉄含有量が、0.3～9.0%である軟質アルミニウム箔であることを特徴とする請求項1に記載の電池用包装材料である。

本発明は、バリア層が最内層側表面を脱脂、または表面酸化物を除去した金属箔からなることを特徴とする請求項1に記載の電池用包装材料である。

本発明は、バリア層が最内層側表面に、リン酸塩系皮膜、クロム酸塩系皮膜、フッ化物系皮膜、トリアジンチオール化合物皮膜の少なくとも一つを含む耐酸性皮膜が形成されている金属箔からなることを特徴とする請求項1に記載の電池用包装材料である。

本発明は、バリア層が最内層側表面を脱脂、または表面酸化物を除去した金属箔からなり、かつ、前記金属箔表面に、リン酸塩系皮膜、クロム酸塩系皮膜、フッ化物系皮膜、トリアジンチオール化合物皮膜の少なくとも一つを含む耐酸性皮膜が形成されていることを特徴とする請求項1に記載の電池用包装材料である。

本発明は、バリア層の最内層側表面に0.5～30 μ mのエポキシ系、フェノール系、メラミン系、ポリイミド系、不飽和ポリエステル系、ポリウレタン系、アルキッド系、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系、ポリエチレンテレフタレート系やポリブチレンテレフタレート系などの共重合ポリエステル系、アイオノマー、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレンとアクリル酸およびメタクリル誘導体との共重合体、ポリエーテル系あるいはこれらの変性物の少なくとも一つを30%以上含む樹脂からなる保護層が形成されていることを特徴とする請求項1に記載の電池用包装材料である。

本発明は、最内層が、厚さ10 μ m以上の融点80℃以上、ビカット軟化点が

70℃以上の不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、または不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、または、不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテンのいずれかを含む不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系樹脂および混合物からなることを特徴とする請求項1に記載の電池用包装材料である。

本発明は、バリア層より最内層側における少なくとも一つの層間に、ドライラミネート用接着材が介在され、上記のドライラミネート用接着材層が、主剤と硬化剤とからなり、主剤が、セバシン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、オクタン二酸、ノナン二酸、ウンデカン二酸、パルミチン酸を少なくとも2種以上含む酸成分と、エチレングリコール、ヘキサンジオール、ジエチレングリコールを少なくとも1種含むアルコール成分からなるポリエステル系樹脂と、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とのブレンド物であり、硬化剤が、ポリイソシアネート成分からなる接着剤層であることを特徴とする請求項1に記載の電池用包装材料である。

本発明は、最内層が、金属に対して熱接着可能な樹脂層を含む共押出法によって形成された少なくとも2層以上の共押出し樹脂層からなることを特徴とする請求項1に記載の電池用包装材料である。

本発明は、最内層が金属に対しては熱接着はないが、最内層同士では熱接着しうる樹脂層を含む共押出法によって形成された少なくとも2層以上の共押出し樹脂層からなることを特徴とする請求項1に記載の電池用包装材料である。

本発明は、少なくとも基材層と、バリア層と、熱接着性樹脂層とを有する積層体を備え、積層体の一对の部分を各々の熱接着性樹脂層を対向させて重ね合わせ、その重ね合わせた一对の部分の外周周辺の端部に熱接着部を設け、各部分の熱接着性樹脂層の厚さ D_1 、 D_2 と熱接着部の厚さ D_0 が、 $D_0 < 1/2(D_1 + D_2)$ の関係有することを特徴とする電池包装用袋体である。

本発明は、少なくとも基材層と、バリア層と、熱接着性樹脂層とを有する積層体を備え、積層体の一对の部分を各々の熱接着性樹脂層を対向させて重ね合わせ、その重ね合わせた一对の部分の外周周辺の端部に熱接着部を設け、一对の部分は熱接着部に連結された非シール部を有し、各非シール部は外側に折り返されて積層体の対応する面に接着されていることを特徴とする電池包装用袋体である。

本発明は、基材層とバリア層と熱接着性樹脂層とを有する積層体を筒状に形成する工程と、電極端子を有する板状のリチウム電池本体を筒状の積層体内に供給する工程と、筒状の積層体に対して背貼りシールを施し、電極端子と反対側の積層体端部をヒートシールし、電極端子側の積層体端部をヒートシールして熱接着部を形成する工程と、電極端子と反対側の積層体端部と、電極端子側の積層体端部を切断する工程と、を備えたことを特徴とする電池包装用袋体の製造方法である。

本発明は、アルミニウム箔と、内層とを順に積層した積層体を備え、前記アルミニウム箔の少なくとも前記内側層の面は易接着処理を施した処理面からなり、該処理面と前記内層とが接着剤層を介して積層されていることを特徴とする電池包装用材料である。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明による電池用包装材料の実施の形態を示す図。

図 2 は本発明による電池用包装材料の変形例を示す図。

図 3 は本発明による電池用包装材料の積層体を示す断面図。

図 4 は本発明による電池包装用袋体とタブとの接着状態を示す図。

図 5 は本発明による電池包装用袋体を示す図。

図 6 は本発明による電池包装用袋体の変形例を示す図。

図 7 は本発明による電池用包装材料および電池包装用袋体の他の実施の形態を示す図。

図 8 は本発明による電池用包装材料および電池包装用袋体の変形例を示す図。

図 9 は本発明による電池包装用袋体の具体例を示す図。

図 10 は本発明による電池用包装材料および電池包装用袋体の他の実施の形態を示す図。

図 11 は本発明による電池用包装材料および電池包装用袋体の変形例を示す図。

図 12 は電池用包装材料を構成する積層体の構成例を示す図。

図 13 は本発明による電池包装用袋体を有するリチウム電池を示す斜視図。

図 1 4 は電池包装用袋体への水蒸気等の浸入について模式的に示した図。

図 1 5 は本発明による電池用包装袋体であって防湿性のテストに用いた袋体を示す図。

図 1 6 は本発明による電池包装用袋体であってパウチ形袋体を示す図。

図 1 7 は本発明による電池包装用袋体であってエンボス形袋体を示す図。

図 1 8 は本発明による電池包装用袋体とリチウム電池を示す図。

図 1 9 は本発明による電池包装用袋体の製造方法を示す図。

図 2 0 は図 1 9 における電池包装用袋体の断面図。

図 2 1 は本発明による電池包装用袋体の製造方法の変形例を示す図。

図 2 2 は本発明による電池包装用袋体の変形例を示す図。

図 2 3 は本発明による電池用包装材料の積層体を示す図。

図 2 4 は本発明による電池包装用材料の層構成を示す図。

図 2 5 はリチウム電池を示す斜視図。

図 2 6 は図 2 5 の X - X 線の断面図。

図 2 7 は図 2 5 の Y - Y 線の断面図。

発明を実施するための最良の形態

第 1 の実施の形態

本発明にかかるリチウム電池用包装材料について図等を用いてより詳細に説明する。

図 1 (a) - (d) は、本発明のリチウム電池用包装材料の実施例を示す図であり、このうち、図 1 (a) は基本的層構成を示す図、図 1 (b) はリチウム電池の構造を説明する斜視図、図 1 (c) は X 1 - X 1 部の断面図、図 1 (d) は X 2 - X 2 部の断面図である。図 2 (a) - (d) は、本発明のリチウム電池用包装材料の別の実施例を示す図であり、このうち、図 2 (a) はリチウム電池用包装材料の基本的層構成を示す図、図 2 (b) はリチウム電池の構造を説明する斜視図、図 2 (c) はエンボスタイプの外装体のリチウム電池の斜視図、図 2 (d) は図 2 (c) の X 3 - X 3 部の断面図である。図 3 は、本発明の積層体の

別の実施例を示す断面図である。図4(a)－(d)は、本発明における外装体とタブとの接着の別の実施例を示す説明図であり、このうち図4(a)はリチウム電池の斜視図、図4(b)は熱接着性タブ材を接着したリチウム電池本体の斜視図、図4(c)は熱接着性タブ材を接着した別のリチウム電池本体の斜視図、図4(d)および図4(e)はそれぞれの熱接着性タブ材を用いた場合の図4

(a)のX4－X4部断面図である。図5(a)－(e')は、本発明の積層体を用いるリチウム電池のパウチタイプの外装体の形状を示す平面図とそれぞれのタイプの断面図である。図6(a)－(d)は、本発明の積層体を用いるリチウム電池のエンボスタイプの外装体の形状を示す図であり、このうち図6(a)は片面エンボスタイプの底材の斜視図、図6(a')は、図6(a)のX9－X9部断面図、図6(b)は両面エンボスタイプの斜視図、図6(b')は図6

(b)のX10－X10部断面図、図6(c)はエンボスタイプにおけるタブの位置を示す別の例の概念図、図6(d)はタブをさらに別の位置に設けた例の概念図である。

本発明の課題について、本発明者らは鋭意研究の結果、多層構造からなる包装材料であって、次に説明する各材質からなる積層体10とすることによって本発明の課題を解決できることを見だし、本発明を完成するに至った。本発明にかかるリチウム電池1は、図1(b)および図1(c)に示すように、電極3を有するリチウム電池本体2を背シール部5fを有するピロータイプ（以下、パウチタイプ）の形状の外装体（電池包装用袋体）4の中に封入し、電極3の一部を外装体（電池包装用袋体）の外に露出させた構造である。

または、図2(b)および図2(d)に示すように、少なくとも片面の積層体10を成形（以下、エンボス）して底材6とし、該底材6のエンボス部8にリチウム電池本体2を収納し、蓋材7として他の積層体10を用いてこの蓋材7を底材6のフランジ部9上に載置する。そして蓋材7によりリチウム電池本体2を被覆し、周辺をヒートシールして密封するものである。

前記のパウチタイプとエンボスタイプ（以下、カップタイプと記載することがある）とに関する外装体の形態については後に詳細に説明する。

そして、前記積層体 10 は、基本的には、最外層 11 / バリア層 12 / 最内層 14 からなり、また、バリア層 12 と最内層 14 との間に中間層を設けてもよい。図 1 (a) は、最外層 11 / バリア層 12 / 中間層 13 / 最内層 14 からなる積層体 10 を示している。そして、それぞれの層は以下に順次説明する材質とする。本発明のリチウム電池は、図 1 (d) に示すように、電極 3 の一部を含むヒートシール部 5 を形成する。

本発明における積層体 10 の前記最外層 11 は、延伸ポリエステル又は延伸ナイロンからなるが、この時、ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンナフタレート、共重合ポリエステル、ポリカーボネート等が挙げられる。またナイロンとしてはポリアミド系樹脂、すなわち、ナイロン 6、ナイロン 6, 6、ナイロン 6, 6 とナイロン 6 との共重合体、ナイロン 6, 10、ポリメタキシリレンアトジパミド (MXD 6) 等の結晶性ナイロンおよび非晶性ナイロンが挙げられる。

前記最外層 11 は、リチウム電池として用いられる場合、機器 (ハード) と直接接触する部位であるため、基本的に絶縁性を有する樹脂層がよい。フィルム単体でのピンホールの存在、および加工時のピンホールの発生等を考慮すると、最外層は 6 μ m 以上の厚さが必要であり、好ましい厚さとしては 12 ~ 25 μ m である。

本発明においては、最外層 11 は耐ピンホール性および電池の外装体とした時の機器 (ハード) との絶縁性を向上させるために積層化することも可能である。

その場合、最外層 11 が 2 層以上の樹脂層を少なくとも一つ含み、各層の厚みが 6 μ m 以上、好ましくは 12 から 25 μ m である。最外層 11 を積層化する例としては、図示しないが下記の 1) ~ 3) が挙げられる。

- 1) 延伸ポリエチレンテレフタレート / 延伸ナイロン
- 2) 延伸ポリエチレンテレフタレート / ポリエチレン
- 3) 延伸ナイロン / ポリエチレン

上記最外層 11 はドライラミネート層 DL、または押出しラミネート層等でバ

リア層 1 2 と接着される。

前記バリア層 1 2 は、外部からリチウム電池 1 の内部に特に水蒸気が浸入することを防止するための層で、バリア層 1 2 単体のピンホール、及び加工適正（パウチ化、エンボス成形性）を安定化し、かつ耐ピンホールをもたせるために厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上のアルミニウム、ニッケルなどの金属、又は、無機化合物、例えば酸化珪素、アルミナ等が挙げられるが、バリア層 1 2 として好ましくは $20\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ の軟質アルミニウムとする。

ピンホールの発生をさらに改善し、リチウム電池の外装体のタイプをエンボスタイプとする際、エンボス部におけるクラック等の発生のないものとするために、本発明者は鋭意研究の結果、バリア層 1 2 として用いるアルミニウムの材質が、鉄含有量が $0.3\sim 9.0\%$ 、好ましくは、 $0.7\sim 2.0\%$ とすることによって、鉄を含有しないアルミニウムと比較して、アルミニウムの展延性がよく、積層体として折り曲げによるピンホールの発生がすくなくなり、かつ前記エンボスタイプの外装体のためのエンボス時の側壁部の形成も容易にできることを見いだした。前記鉄含有量が 0.3% 未満の場合、ピンホールの発生の防止、成形性の改善等の効果が認められず、また、前記アルミニウムの鉄含有量が 9.0% を超える場合は、アルミニウムとしての柔軟性が阻害され、積層体として製袋性が悪くなる。

さらに、本発明者らは、リチウム電池本体 2 の電解質と水分との反応で生成するフッ化水素酸（化学式： HF ）により、アルミニウム表面の溶解、腐食を防止し、かつ、アルミニウム表面の接着性（濡れ性）を向上させ、積層体形成時のアルミニウムと最内層との接着力の安定化を図る課題に対して、アルミニウム表面に耐酸性皮膜 TR の形成および保護層 1 5 の形成、そして前記各技術を複合して実施することによって前記課題の解決に顕著な効果のあることを見いだした（図 3）。

アルミニウム表面に設ける耐酸性改質皮膜 TR としては、リン酸塩系、クロム酸系の皮膜が挙げられる。リン酸塩系としては、リン酸亜鉛、リン酸鉄、リン酸マンガン、リン酸カルシウム、リン酸クロムであり、クロム酸系としては、クロ

ム酸クロム等である。

また、接着性向上処理として、アルミニウム表面のカップリング処理および／または粗面化が挙げられる。前記カップリング処理として利用できるものとしては、シラン系カップリング剤、有機チタン系、有機アルミ系の各カップリング剤が利用できる。

有機チタン系カップリング剤としては、テトラアルコキシチタン、チタンアシレート、チタンキレート等、また、有機アルミ系カップリング剤としては、トリアルコキシアルミニウム、アルミニウムキレート、アルミニウムアシレート等が利用できる。

接着性向上処理として、アルミニウム表面の粗面化も効果を示す。すなわち、アルミニウム表面に存在する酸化アルミニウム（化学式： Al_2O_3 ）の除去と表面粗度を大きくし、表面積の増加、およびアンカー効果を発現させ接着性の向上を目的としアルミニウム表面をエッチング、酸またはアルカリで洗浄することもできる。

前記保護層 15 の形成は、アルミニウム表面に、前記耐酸性改質剤を含有するエポキシ系、フェノール系、メラミン系、ポリエステル系、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系、およびこれらの変性物のいずれか一つを含む樹脂層を設けるものである。

また、前記の各表面処理を複合して用いることもできる。例えば、

- (1) アルミニウム 12 / 耐酸性皮膜 TR の形成
- (2) アルミニウム 12 / 耐酸性皮膜の形成 TR / 保護層 15 の形成

本発明においては、さらに、前記耐酸性改質剤を含有する前記保護層 15 に加えて、前記耐酸性改質剤を含有しない、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、オレフィン樹脂不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン樹脂、アクリル系樹脂およびこれらの変性物のいずれか一つを含む第 2 保護層 15 a を形成してもよい。

この場合の第 2 保護層 15 a の形成方法としては、例えば、

- (1) アルミニウム 12 / 耐酸性皮膜 TR の形成 / 第 2 保護層 15 a の形成

(2) アルミニウム 1 2 / 耐酸性皮膜 T R の形成 / 保護層 1 5 の形成 / 第 2 保護層 1 5 a の形成
とすることができる。

本発明においては、バリア層 1 2 または前記保護層 1 5 と最内層 1 4 との間にドライラミネート層 D L または熱ラミネート層 T L を介して、中間層 1 3 を設けてもよい。前記中間層 1 3 は前記バリア層 1 2 の保護と、製袋の際のヒートシールの熱と圧力によってヒートシール層である最内層 1 4 が薄くなり、電極 3 とアルミニウム (バリア層 1 2) と接触 (短絡発生) することを防止するものである。中間層 1 3 を第 1 中間層 1 3 a と、この第 1 中間層 1 3 a にドライラミネート層 D L を介して設けられた第 2 中間層 1 3 b とから構成してもよい。

また、中間層 1 3 は電池の環境適性 (耐熱性、耐寒性) を安定化するために積層するが、厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、融点は 80°C 以上であって、好ましくは 1 2 から $25\text{ }\mu\text{m}$ のポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、または、これらの変性物および混合物から形成される少なくとも 1 層含むものとする。

前記ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリカーボネートおよびこれらの共重合体または変性物が挙げられる。また、前記ポリオレフィン系樹脂としては、ポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、シングルサイト系触媒を用いて重合したエチレン- α -オレフィン共重合体、金属イオン含有ポリエチレン、エチレンとメタクリル酸またはアクリル酸誘導体の共重合体、ポリブテン、不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテンおよびこれらの変性物が挙げられる。

これらの樹脂は延伸又は未延伸の状態のどちらでも用いることができる。

本発明におけるリチウム電池用包装材料の最内層 1 4 は、中間層 1 3 にドライラミネート層 D L を介して接着され、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン、エチレンとアクリル酸誘導体、エチレンとメタクリル酸誘導体との共重合体系樹

脂、金属イオン架橋ポリエチレン、およびこれらの変性物または混合物から形成される。最内層の厚さは、 $20\mu\text{m}$ 以上、また最内層を形成する樹脂の融点が 70°C 以上、ピカット軟化点が 60°C 以上が好ましい。

最内層には、金属接着性を持たないポリオレフィン系樹脂14'を用いることもできるが、この場合には、電極3と最内層14'との間に前記不飽和カルボン酸グラフトグラフトポリオレフィン、金属イオン架橋ポリエチレン、エチレンまたはプロピレンとアクリル酸またはプロピレンとアクリル酸またはメタクリル酸またはメタクリル酸誘導体共重合体物から形成される熱接着性タブ材（厚さ $15\mu\text{m}$ 以上）16を用いることによって、タブ材16と外装体とが完全に接着され、密封することができる（図4）。具体的には、図4（b）に示すように、電極の熱接着部に電極より巾の広い熱接着性タブ材16を載置し、外装体に挿入して熱接着して密封する。図4（d）は、この場合の熱接着後のX₄-X₄断面を模式的に示したものである（但し、最外層11、バリア層12、中間層13は1層として示している）。また、図4（c）は、電極3の電極の熱接着部に熱接着性タブ材16を巻き付けて外装体4に挿入して熱接着して密封した例であり、図4（e）は、この場合の熱接着後のX₄-X₄断面を図4（d）と同じように模式的に示したものである。

さらに、最内層14はパウチタイプ、エンボスタイプともに熱溶着法により電極タブをサンドイッチした状態で密封系を形成する。ところが、熱溶着部分の最内層としてのオレフィン樹脂は、その特性から脆くなり、簡単にクラック、ピンホールが発生し易くなる。また、熱溶着時、電極用タブ材16の端部部分は、前記タブの厚さ分最内層を潰すことでピンホールの発生をなくしているが、最内層の耐熱性を上げるために融点が高いオレフィン系樹脂の単層とすると、高温、高圧、長時間溶着する必要がある。この場合、熱溶着自体が内容物であるリチウム電池2の特性を低下させたり、また包装材料の他の構成層、例えば最外層のポリエステルやナイロンが熱収縮を起こしたりすることで包装材料としての機能低下を起こす。

このような課題を解決するために、本発明者らは、図1に示すように種々研究

の結果、最内層 1 4 を表面側の第 1 層 1 4 a と、第 1 層 1 4 a より内側の第 2 層 1 4 b とから構成して多層化することにより、前記課題に効果のあることを見だし本発明を完成するに至った。最内層の多層化は、具体的には、

(1) オレフィン系樹脂およびこれらの変性物／不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン

(2) オレフィン系樹脂およびこれらの変性物／エチレンとアクリル酸誘導体、または、エチレンとメタクリル酸誘導体共重合物

(3) オレフィン系樹脂およびこれらの変性物／金属イオン架橋ポリエチレン、金属イオン架橋ポリプロピレン、等の構成の最内層とするこである。

前記、代表的なオレフィン系樹脂としては

a) ポリプロピレン系としては、

1) ホモタイプポリプロピレン（融点 1 5 0℃以上、ビカット軟化点 1 4 0℃以上）

2) エチレンープロピレン共重合体（融点 1 1 0℃以上、ビカット軟化点 1 0 0℃以上のランダムタイププロピレンまたはブロックプロピレンまたはブテン共重合ランダムプロピレン樹脂＝ターポリマー）

b) ポリエチレン系としては、

3) 融点 9 0℃以上、ビカット軟化点 8 0℃以上の低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、エチレンープロピレンージエン共重合体、エチレンープロピレンーブテン共重合体、シングルサイト系触媒を用いて重合したエチレンー α ・オレフィン共重合体

また、酸変性ポリオレフィン（融点 9 0℃以上、ビカット軟化点 8 0℃以上）としては

イ) エチレンー酢酸ビニル共重合体

ロ) 金属イオン架橋ポリエチレン、金属イオン架橋ポリプロピレン

ハ) 不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン等の不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィンおよびこれらの変性物。

二) エチレンまたはプロピレンとメタクリル酸或いはアクリル酸誘導体の共重合体として、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体 (EMMA)、エチレン・メタクリル酸エチル (EMA)、エチレン-アクリル酸メチル共重合体 (EMAA)、エチレン-アクリル酸エチル (EEA)、エチレン・アクリル酸共重合体 (EAA)、プロピレン-メタクリル酸エチル (PMA)、プロピレン-アクリル酸エチル (PAA) 等を挙げることができる。

最内層 14 の多層化の更に具体例としては、つぎのような構成を挙げることができる。

(1) 低密度ポリエチレンまたは線状低密度ポリエチレン/エチレンとメタクリル酸またはアクリル酸誘導体との共重合物

(2) エチレン-プロピレン共重合体/プロピレンとメタクリル酸またはアクリル酸誘導体との共重合物

(3) 低密度ポリエチレンまたは線状低密度ポリエチレン/金属架橋ポリエチレン

(4) エチレン-プロピレン共重合体/金属架橋ポリプロピレン

(5) ランダムプロピレン系/不飽和カルボン酸グラフトホモタイププロピレン

(6) ブロックプロピレン系/不飽和カルボン酸グラフトホモタイププロピレン

(7) ホモプロピレン系/不飽和カルボン酸グラフトランダムタイプ、またはグラフトタイププロピレン

(8) ランダムまたはブロックプロピレン系/ホモプロピレン系

(9) エチレン-プロピレン共重合体/ポリエチレン/エチレン-プロピレン共重合体

(10) エチレン-プロピレン共重合体/ポリエチレン/不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン

(11) ホモプロピレン系/ランダムプロピレン系

(12) ランダムプロピレン系/ホモプロピレン系/ランダムプロピレン系

(13) ランダムプロピレン系/ブロックプロピレン系/ランダムプロピレン系

(14) ランダムプロピレン系／ブテン共重合ランダムプロピレン系

(15) ホモプロピレン系／ブテン共重合ランダムプロピレン系

さらに、最内層14は、エンボス成形性を安定化するために、動摩擦係数、及び静摩擦係数が0.5以下、好ましくは2.0以下とすることが望ましい。該摩擦係数を達成するためにエルカ酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド等の脂肪酸アミド等の脂肪酸アミド系滑剤を500ppm以上、または分子量10万以上のジメチルシリコーン、メチルフェニルシリコーン系のシリコーン系滑剤を1000ppm以上、またはパウダー状シリコーン樹脂を3%以上添加することが好ましい。

本発明のリチウム電池用包装材料を構成する積層体10の各層には、適宜、製膜性、積層化加工、最終製品2次加工（エンボス成形、パウチ化）適性を向上、安定化する目的のために、コロナ処理、プラスト処理、酸化処理、オゾン処理等の表面活性化処理をしてもよい。

本発明の積層体の最外層11、バリア層12、或いは最外層11、バリア層12、中間層13、最内層14の各層の形成または各層間の積層方法等は、具体的にはTダイ法、インフレーション法、共押出し法等を用いて製膜することができ、必要に応じて、コーティング、蒸着、紫外線硬化、電子線硬化等の技法により2次膜を形成してもよく、また、貼り合わせは、ドライラミネーション、押出しラミネーション、共押出しラミネーション、サーマルラミネーション（熱ラミネーション）等の方法により積層化しうる。前記ドライラミネーションをする場合であって、前記バリア層よりも外側における積層においては、通常のドライラミネート接着剤を用いて積層してもよい。ただし、バリア層12よりも最内層側においてドライラミネーションをする場合には後述のような組成の接着剤を用いることが好ましい。

リチウム電池用外装体を形成する積層体の構成がドライラミネート法による接着である場合に、リチウム電池の電解質成分であるカーボネート系溶剤による層間剥離およびリチウム塩と水との反応により発生するフッ化水素によるバリア層12の最内層側表面での接着面剥離等の課題に対して、本発明者らは鋭意研究の

結果、前記積層体 10 のバリア層 12 よりも内側における各層の接着をドライラミネートする際の接着剤の成分を次の組成とすることによって、前記層間剥離、バリア層表面での接着面剥離のない耐熱性に優れた積層体とすることができた。

その接着剤とは主剤と硬化剤とからなり、主剤が、セバシン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、オクタン二酸、ノナン二酸、ウンデカン二酸、パルミチン酸を少なくとも 2 種以上含む酸成分と、エチレングリコール、ヘキサングリコール、ジエチレングリコールを少なくとも 1 種含むアルコール成分からなるポリエステル系樹脂と、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂のブレンドとからなり、硬化剤がポリイソシアネート成分 (TDI、MDI、IPDI、FDI、ADI) からなるものである。

また、前記押出しラミネーションあるいは熱ラミネーションをする際の樹脂として不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィンを用いることによって、接着性とともに耐内容物性も向上する。

また、前記押出しラミネーションをする場合、接着する各層間の接着力を安定化する接着促進化方法として、接着する層の接着面にポリエステル系、ポリエーテル系、ウレタン系、ポリエーテルウレタン系、ポリエステルウレタン系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、ポリエチレンイミン系、シアノアクリレート系、有機チタン化合物系、エポキシ系、イミド系、シリコーン系およびこれらの変性物、または混合物等の樹脂を 1 μ m 程度塗工したり、オゾン処理等による表面活性化処理を行うことができる。

本発明の積層体 10 を積層化する方法として、3 層構成の場合、本発明の積層体を積層する方法として、代表的に次の 3 方法、すなわち、

1) 第 1 基材として、最外層 11 / バリア層 12 の積層体と最内層 14 からなる第 2 基材積層体をそれぞれ準備し熱ラミネーションする、

2) 第 1 基材として最外層 11 / バリア層 12、第 2 基材として最内層 14 を準備し押出しラミネーション (共押出しを含む) する方法、この場合必要に応じ、再度熱ラミネーション工程を施す、

3) すべてのをドライラミネーションで貼りあわせる

のいずれの方法を用いてもよい。

また、4層構成の場合には、積層化する方法として、代表的に次の3方法、すなわち、

1) 第1基材として、最外層11／バリア層12の積層体と中間層13／最内層14からなる第2基材積層体をそれぞれ準備し熱ラミネーションする

2) 第1基材として最外層11／バリア層12、第2基材として中間層13の一部／最内層14の積層体、または最内層のみを準備し中間層により押出しラミネーション（共押出しを含む）する、この場合必要に応じ、再度熱ラミネーション工程を施す

3) すべてのドライラミネーションで貼りあわせる

のいずれの方法を用いてもよい。

さらに、中間層13には、気体、液体、イオン透過防止薄膜層としてスパッタリング法、化学蒸着法、物理的蒸着法を用いアルミニウム層のような金属薄膜層、酸化アルミや酸化錫のような金属酸化物層、コーティング法を用い塩化ビニリデン層等を形成することで、さらに、バリア層に対する電解質構成物質の透過を防止し安定した接着性を持たせることができる。

（実施例）

以上に説明した本発明のリチウム電池用包装材料としての積層体10の層構成を、以下に記載のように作成し、パウチタイプ、エンボスタイプとしてリチウム電池の包装材料としてそれぞれ具体的に用いて評価した。

なお、以下の説明においては、フィルム名物質名、加工法等は、次の略称を用いた。

<略称>

延伸ポリエステル：OPET、延伸ポリアミド：ON、アルミニウム：AL、共重合延伸ポリエステル：COPE T、リン酸クロム皮膜：PC、3価クロム皮膜：3C、リン酸亜鉛皮膜：PZ、リン酸カルシウム皮膜：PCa、ポリエステルポリウレタン系接着剤：PUD、ポリエーテルウレタン系接着剤：PED、不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン接着剤：PAD、不飽和カルボン酸

グラフトポリエチレン接着剤：PEAD、熱ラミネーション：TL、ドライラミネーション：DL、樹脂溶融押出しラミネーション：EC、アンカーコート：ANC、エポキシ：EP、フェノール：FN、メラミン：MR、アクリル：AC、ポリエステル：PET、不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン：PPA、不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン：PPEA、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体：EAM、ホモプロピレン：PH、ランダムプロピレン：PR、ブテン共重合ランダムプロピレン：BR、高密度ポリエチレン：HD、低密度ポリエチレン：LLD、=は、積層に用いた物質名を示す。

また、ドライラミネートのみの記載で、用いた接着剤名の記載のないものは、ポリエステルウレタン系接着剤を用いてラミネートしたものである。

<評価内容>

下記の各包装材料を用いてパウチまたはカップを作成して次の性能について評価した。

1. 電解液適性

疑似電解液を注入密封シール後、60℃、30日保管時のバリア層12と最内層14、または、バリア層12と中間層13のデラミの有無を検査した。

2. 水蒸気バリア性

40℃、90%RH、30日保管時の水分量が300PPM以下であること。

3. 最内層シール強度変化

-40℃、30日保管時、室温(23℃)1時間放置後の強度が15mm巾で9.8N(1kgf)以上であること。

4. 電極タブ短絡防止性

電極3とタブ材16からなる電極タブを最内層14で挟み、電極タブを挟んだ部分を190℃、3.5秒、0.3Mpaでシールした時、

(1) 最外層11部分にピンホールがなく、また、バリア層から剥がれていないことを確認する。

(2) 電極タブ3、16とバリア層12の接触を検査する。

5. 成形品(カップ)の場合の成形性

3. 1mmの深さになるように、オス型とメス型とを用い、冷間状態でプレス成形する。この時、オス型とメス型とのクリアランスは1mmとした。そして100個成形した時の成形部分のピンホールの発生を検査した。疑似電解液はエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート：ジメチルカーボネート＝1：1：1（重量比率）に、1M6弗化リン酸リチウム（LiPF₆）を添加したもの。基本ヒートシール条件は、190℃、3.5秒、0.3Mpa

<パウチタイプでの実施例>

- ・パウチ：4方シールタイプ
- ・包装形態寸法：40mm×60mm（シール巾5mm）
- ・積層の順番は、実施例に限定されるものではなく適宜変更しうる。

<実施例としての積層体の構成>

記載は、いずれも左が外面、右側が内側（リチウム電池本体側）である。

パウチタイプの実施例

[実施例1]

最外層11である延伸ポリエステルフィルム12μmと3価クロム皮膜からなる耐酸性皮膜を設けたアルミニウム（バリア層12）20μmとをドライラミネーションし、前記耐酸性皮膜面に中間層13として延伸ポリエステルフィルム6μmをドライラミネーションし、さらに、前記中間層13の面に最内層14として不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン50μmをドライラミネーションして[実施例1]の包装材料を得た。略号により示すと

OPET12/PUD/AL20/3C/PUD/OPET6/
PUD/PPA50

であり、以下、作成した実施例も同様に略号による記載とする。略号の後に記載の数字は層の厚さμmを示す。また、//は共押出製膜の層間を示す、+はブレンドを示す。

[実施例 2]

最外層 11 を延伸ナイロン 15 μm とし、アルミニウム 12 の厚さを 15 μm とし、中間層 13 をホモプロピレン 10 μm とした以外は実施例 11 と同じ方法により、積層した。

ON15/PUD/AL15/3C/PH10/PUD/PPA70

[実施例 3]

バリア層 12 の厚みを 25 μm とし、該バリア層 12 の最内層 14 側に保護層 15 としてアクリルフィルムをドライラミネート法により積層し、最内層 14 として、ランダムプロピレンとホモプロピレンとランダムプロピレンとの共押出しフィルムを熱ラミネートした以外は実施例 1 と同じ方法により積層した。

OPET12/PUD/AL25/3C/AC5/PUD/OPET6/
PUD/PR5//PH//30//PR10

[実施例 4]

最外層 11 として、延伸ポリエステルフィルム 12 μm と延伸ナイロン 15 μm とをドライラミネートし 3 価クロム皮膜からなる耐酸性皮膜を設けたアルミニウム 20 μm とをポリエステルウレタン系接着剤を用いて前記延伸ナイロン面にドライラミネーションし、前記耐酸性皮膜面に中間層 13 として延伸ポリエステル 6 μm をドライラミネートし、さらに、前記中間層 13 の面に最内層 14 として不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン 60 μm をドライラミネートした。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL20/3C/PUD/
OPET6/PUD/PPA60

[実施例 5]

アルミニウム 12 の厚さを 25 μm とし、耐酸性皮膜をリン酸クロム皮膜とし、最内層 14 の厚さを 40 μm とした以外は実施例 4 と同じ方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/PC/PUD/
OPET6/PUD/PPA40

[実施例 6]

耐酸性皮膜をリン酸亜鉛皮膜とし、最内層の厚さを50 μm とした以外は実施例5と同じ方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/PZ/PUD/
OPET6/PUD/PPA50

[実施例7]

耐酸性皮膜をリン酸カルシウム皮膜とした以外は実施例6と同じ方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/PCa/
PUD/OPET6/PUD/PPA50

[実施例8]

最外層11として、延伸ポリエステルフィルム12 μm と延伸ナイロン15 μm とをドライラミネーションし、前記延伸ナイロン面に3価クロム皮膜からなる耐酸性皮膜を設けたアルミニウム20 μm をドライラミネートし、前記アルミニウムの最内層14面側にエポキシ樹脂5 μm の保護層15を設け、該保護層15面に中間層13として延伸ポリエステル6 μm をドライラミネーションし、さらに、前記中間層13の面に最内層として不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン50 μm をドライラミネートした。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/EP5/
PUD/OPET6/PUD/PPA50

[実施例9]

保護層15をフェノール樹脂3 μm とした以外は実施例8と同じ方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/FN3/
PUD/OPET6/PUD/PPA50

[実施例10]

最外層11とアルミニウムとのドライラミネートの接着剤をポリエーテルウレタン系接着剤とし、保護層15をメラミン樹脂4 μm とした以外は実施例8と同じ方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PED/AL25/3C/MR4/
PUD/OPET6/PUD/PPA50

[実施例11]

保護層15をポリエステル樹脂10 μ mとした以外は実施例10と同じ方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/AC5/
PUD/OPET6/PUD/PPA50

[実施例12]

保護層15をアクリル樹脂5 μ mとした以外は実施例8と同じ方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/AC5/
PUD/OPET6/PUD/PPA50

[実施例13]

最外層11の延伸ポリエステルと延伸ナイロンとのドライラミネートの接着剤としてポリエーテルウレタン系接着剤を用い、保護層15を不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン4 μ mとした以外は実施例8と同じ方法により積層した。

OPET12/PED/ON15/PUD/AL25/3C/PPA4/
PUD/OPET6/PUD/PPA50

[実施例14]

保護層15を不飽和カルボングラフトポリエチレン4 μ mとした以外は実施例8と同じ方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/PEA4/
PUD/OPET6/PUD/PPA50

[実施例15]

最外層11とアルミニウム12とのドライラミネートの接着剤としてポリエーテルウレタン系接着剤を用い、最内層14を不飽和カルボングラフトポリエチレン70 μ mとした以外は実施例12と同じ方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PED/AL25/3C/AC5/
PUD/OPET6/PUD/PEA70

[実施例16]

最内層14をエチレン-メタクリル酸メチル共重合体50 μ mとした以外は実施例12と同じ方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/AC5/
PUD/OPET6/PUD/EAM50

[実施例17]

最内層14をホモプロピレン30 μ mとした以外は実施例12と同じ方法方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/AC3/
PUD/OPET6/PUD/PH30

[実施例18]

最内層14をランダムプロピレン40 μ mとした以外は実施例12と同じ方法方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/AC3/
PUD/OPET6/PUD/PR40

[実施例19]

最内層14をブテン共重合ランダムプロピレン90 μ mとした以外は実施例12と同じ方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/AC1/
PUD/OPET6/PUD/BR90

[実施例20]

最外層11として、延伸ポリエステルフィルム12 μ mと延伸ナイロン15 μ mとをドライラミネートし3価クロム皮膜からなる耐酸性皮膜を設けたアルミニウム20 μ mとを前記延伸ナイロン面にドライラミネーションし、前記耐酸性皮膜面にアクリル樹脂2 μ mの保護層を設け、該保護層面に不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレンを接着性樹脂として、最内層のランダムプロピレン

60 μ mを熱ラミネートした。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/AC2/
PUD/OPET6/TL=PAD/PR60

[実施例21]

最外層11とアルミニウム12とのドライラミネートの接着剤をポリエーテルウレタン系接着剤とし、保護層15としてエポキシ樹脂5 μ mを設け、該保護層15面に不飽和カルボングラフトポリエチレンを接着性樹脂としたこと、最内層をエチレン-メタクリル酸メチル共重合体50 μ mとした以外は実施例20と同じ方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PED/AL25/3C/EP5/
TL=PEAD/EAM50

[実施例22]

保護層15を不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン5 μ mとし、該保護層15面に最内層14の不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン50 μ mを直接熱ラミネートしたこと以外は実施例20と同じ方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/
PPA5/TL/PPA50

[実施例23]

耐酸性皮膜をリン酸亜鉛皮膜とし、保護層15をフェノール樹脂2 μ mとし、最内層樹脂をブテン共重合ランダムプロピレン70 μ mとした以外は実施例20と同じ方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/PZ/FN2/
TL=PAD/BR70

[実施例24]

耐酸性皮膜をリン酸亜鉛皮膜とし、保護層15をエポキシ樹脂とメラミン樹脂Lのブレンド（ブレンド比5：1）として6 μ mの厚さに形成した以外は実施例20と同じ方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/PZ/

EP+MR/TL=PAD/PPA50

[実施例 25]

最外層 11 とアルミニウムとのドライラミネートの接着剤をポリエーテルウレタン系接着剤としたこと、アクリル樹脂の保護層 15 の厚さを 4 μm としたこと、最内層 14 をホモプロピレン 40 μm とランダムプロピレン 10 μm との共押出しフィルムとし、前記保護層 15 面と、前記ホモプロピレン面とをドライラミネートしたこと以外は実施例 20 と同じ方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PED/AL25/3C/AC4/
PUD/OPET6/PUD/PH40//PR10

[実施例 26]

アクリル樹脂の保護層 15 の厚さを 4 μm としたこと、最内層 14 をホモプロピレン 30 μm と不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン 25 μm との共押出しフィルムとし、前記保護層 15 面と、前記ホモプロピレン面とをドライラミネートしたこと以外は実施例 20 と同じ方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/AC4/
PUD/OPET6/PUD/PH30//PPA25

[実施例 27]

アクリル樹脂の保護層 15 の厚さを 4 μm としたこと、最内層 14 をホモプロピレン 40 μm とランダムプロピレン 10 μm との共押出しフィルムとし、前記保護層面と、前記ホモプロピレン面とを不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレンを接着性樹脂として熱ラミネートしたこと以外は実施例 20 と同じ方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/AC4/
TL=PAD/PH40//PR10

[実施例 28]

耐酸性皮膜としてリン酸亜鉛皮膜を形成し、最内層 14 をランダムプロピレン 5 μm とホモプロピレン 20 μm とランダムプロピレン 10 μm との共押出しフィルムとして、前記耐酸性皮膜面と、前記ランダムプロピレン 5 μm 面と不飽和

カルボン酸グラフトランダムプロピレンを接着性樹脂として熱ラミネートしたこと以外は実施例 20 と同じ方法により積層したこと以外は実施例 20 と同じ方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/PZ/PPA6/
TL=PAD/PR5//PH3.0//PR10

[実施例 29]

保護層 15 を不飽和カルボングラフトポリエチレン 3 μm とし、最内層 14 を低密度ポリエチレンとエチレン-メタクリル酸メチル共重合体との共押出しフィルムとし、前記共押出しフィルムの低密度ポリエチレン面をラミネート面としたこと以外は実施例 28 と同じ方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/PZ/PEA3/
TL=PAD/LD15//EAM50

[実施例 30]

最外層 11 として、延伸ポリエステルと延伸ナイロンとをポリエーテルウレタン系接着剤を用いてドライラミネートし、耐酸性皮膜として 3 価クロム皮膜を形成したアルミニウム 25 μm と最外層の延伸ナイロン面とをドライラミネートし、前記耐酸性皮膜面に、保護層 15 としてフェノール樹脂 4 μm を形成し、中間層として高密度ポリエチレン 10 μm をドライラミネートし、該保護層面に、最内層としてエチレン-メタクリル酸メチル共重合体フィルム 70 μm を熱ラミネートして積層体を得た。

OPET12/PED/ON15/PUD/AL25/3C/FN4/
TL=PEAD/HD10/TL/EAM70

[実施例 31]

最外層 11 として、延伸ポリエステルと延伸ナイロンとの接着剤をポリエステルウレタン系接着剤を用いたこと、保護層 15 としてアクリル樹脂 4 μm としたこと、前記耐酸性皮膜面に、中間層としてホモプロピレン 15 μm としたこと、最内層を不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン 50 μm としたこと以外は実施例 30 と同じ方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/AC4/
TL=PAD/PH15/TL/PPA50

[実施例32]

保護層15としてアクリル樹脂3 μ mとしたこと、中間層13のホモプロピレンの厚さを6 μ mとしたこと、最内層14を不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン50 μ mとした以外は実施例31と同じ方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/PZ/AC3/
TL=PAD/PH6/TL=PAD/PA50

[実施例33]

最外層11として、延伸ポリエステルと延伸ナイロンとをポリエーテルウレタン系接着剤を用いてドライラミネートし、耐酸性皮膜として3価クロム皮膜を形成したアルミニウム25 μ mと最外層の延伸ナイロン面とをドライラミネートし、前記耐酸性皮膜面に、保護層15としてアクリル樹脂4 μ mを形成し、該保護層15面に中間層13として延伸ポリエステル6 μ mをドライラミネートし、ランダムプロピレン40 μ mとブテン共重合ランダムプロピレン20 μ mとの共押出しフィルムのランダムプロピレン面と中間層とをドライラミネートして積層体を得た。

OPET12/PED/ON15/PUD/AL25/3C/AC4/
PUD/OPET6/PUD/PR40//BR20

[実施例34]

最外層11として、延伸ポリエステルと延伸ナイロンとのドライラミネートの接着剤をポリエステルウレタン系接着剤としたこと、最内層14をランダムプロピレンとホモプロピレンとブテン共重合ランダムプロピレンとの共押出しフィルムとし、前記ランダムプロピレン面をラミネート面としたこと以外は実施例33と同じ方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/AC4/
PUD/OPET6/PUD/PR10//PH20//BR20

[実施例35]

保護層 15 をエポキシ樹脂 5 μm としたこと、最内層 14 を低密度ポリエチレン 15 μm とエチレン-メタクリル酸メチル共重合体 50 μm との共押出しフィルムとし、前記低密度ポリエチレン面をラミネート側としたこと以外は実施例 34 と同じ方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/3C/EP5/
PUD/OPET6/PUD/LD15//EAM50

[実施例 36]

最外層 11 として、延伸ポリエステルと延伸ナイロンとをポリエーテルウレタン系接着剤を用いてドライラミネートし、耐酸性皮膜として 3 価クロム皮膜を形成したアルミニウム 25 μm と最外層 11 の延伸ナイロン面とをドライラミネートし、前記耐酸性皮膜面に、保護層 15 としてアクリル樹脂 2 μm を形成した。該保護層面に第 1 の中間層として、低密度ポリエチレン第 2 の中間層として延伸ポリエステル 6 μm 、最内層 14 としてランダムプロピレン 50 μm を順次ドライラミネートして積層体とした。

OPET12/PED/ON15/PUD/AL25/3C/AC2/
PUD/LD20/PUD/OPET6/PUD/PR50

[実施例 37]

最外層 11 として、延伸ポリエステルと延伸ナイロンとをドライラミネートし、耐酸性皮膜としてリン酸亜鉛皮膜を形成したアルミニウム 25 μm と前記延伸ナイロン面とをドライラミネートし、前記耐酸性皮膜面に、保護層 15 としてポリエステル樹脂 3 μm を形成し、該保護層 15 面に、第 2 中間層 13b として、ランダムプロピレン 15 μm を不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレンを接着性樹脂として、また、第 1 中間層 13a として延伸ポリエステル 6 μm にポリエステルウレタン系接着剤をアンカーコートした、当該アンカーコート面と熱ラミネートし、該第 1 中間層 13a に、最内層 14 として不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン 50 μm をドライラミネートして積層体を得た。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/PZ/PET3/
TL=PAD/PR15/ANC=PUD/OPET6/PUD/PPA50

[実施例 38]

保護層 15 としてポリエステル樹脂 $3\mu\text{m}$ を設けたこと、第 2 中間層 13b であるランダムプロピレンの厚さを $10\mu\text{m}$ としたこと、最内層 14 をホモプロピレン $30\mu\text{m}$ と不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン $25\mu\text{m}$ との共押出しフィルムとし前記ホモプロピレン $30\mu\text{m}$ 面をラミネート面として第 1 中間層 13a をドライラミネートしたこと以外は実施例 37 と同じ方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/PZ/
PET3/TL=PAD/PR10/ANC=PUD/OPET6/
PUD/PH30//PPA25

[実施例 39]

保護層 15 をアクリル樹脂 $3\mu\text{m}$ としたこと、最内層 14 をランダムプロピレン $10\mu\text{m}$ とホモプロピレン $20\mu\text{m}$ とブテン共重合ランダムプロピレン $20\mu\text{m}$ との共押出しフィルムとし、ランダムプロピレン $10\mu\text{m}$ 面をラミネート面とした以外は実施例 38 と同じ方法により積層した。

OPET12/PUD/ON15/PUD/AL25/PZ/
AC3/TL=PAD/PR10/ANC=PUD/OPET6/
PUD/PR10//PH20//BR20

[実施例 40]

最外層 11 として、延伸ポリエステルフィルム $12\mu\text{m}$ と延伸ナイロンとをドライラミネートし 3 価クロム皮膜からなる耐酸性皮膜を設けたアルミニウム $25\mu\text{m}$ とを前記延伸ナイロン面にドライラミネートし、前記耐酸性皮膜面に保護層としてアクリル樹脂 $4\mu\text{m}$ を形成し、中間層 13 としてランダムプロピレンとホモプロピレンとランダムプロピレンとからなる共押出しフィルムを製膜し、前記保護層 15 と前記中間層 13 のランダムプロピレン面とを不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレンを接着性樹脂として熱ラミネートし、最内層 14 として不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン $20\mu\text{m}$ を熱ラミネートして積層体を得た。

OPET 12 / PED / ON 15 / PUD / AL 25 / 3C /
アクリル樹脂 4 / TL = PAD / PR 5 / / PH 30 / / PR 5 /
TL = PPA 50

[実施例 41]

耐酸性皮膜をリン酸亜鉛皮膜としたこと、保護層 15 をポリエステル樹脂 5 μm としたこと、中間層 13 を低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンとの共押出しフィルムとして製膜し前記保護層 15 と前記中間層 13 とをドライラミネートしたこと、最内層 14 をエチレン-メタクリル酸メチル共重合体 20 μm としたことから実施例 40 と同じ方法により積層した。

OPET 12 / PUD / ON 15 / PUD / AL 25 / PZ / PET 5 /
PUD / LD 5 / / HD 30 / / LD 5 / TL / EAM 20

<パウチタイプ仕様評価>

前記実施例について各項目での評価した結果は、次の通りで、いずれも良好な性能が得られた。

1. 電解液適性：デラミの発生無し
2. 水蒸気バリア性：300 PPM以下
3. 最内層シール強度
 - 40℃保持 9.8以上
 - 120℃保持 9.8以上
4. 電極タブ短絡防止性
 - 最外層とバリア層とのデラミ無し
 - 最外層のピンホール無し
 - 電極タブとバリア層との接触無し

<カップタイプでの実施例>

- ・カップ：長方形トレイ容器
 - ・包装形態寸法：42 mm × 58 mm × 深さ 3.1 mm (シール巾 5 mm)
- ただし、成形部寸法 30 mm × 45 mm × 深さ 3.1 mm (側壁部テーパ 5 度)

- ・最内層の動摩擦係数 μ を末尾の[]内に記載した

<実施例としての積層体の構成>

記載は、前記パウチの場合と同じように、いずれも左が外面、右側が内側（リチウム電池本体側）である。

カップタイプの実施例

[実施例 1]

最外層 1 1 として、共重合延伸ポリエステル 16 μm と延伸ポリアミドとをポリエステルウレタン系接着剤を用いてドライラミネートし、3価クロム皮膜を形成したアルミニウム 50 μm の前記 3 価クロム皮膜面と前記延伸ナイロン面とをドライラミネートし、前記 3 価クロム皮膜面に共重合延伸ポリエステル 16 μm 、最内層 1 4 として不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン 30 μm を順次、ドライラミネートした。

OPET16/PUD/ON15/PUD/AL (#1) 50/3C/
PUD/OPET16/PUD/PPA30 [0.29]

AL (#1) は、微成分として、鉄 1.0%、珪素 0.10%、マンガン 0.01% を含有する。

[実施例 2]

最外層 1 1 としての共重合延伸ポリエステル 16 μm と 3 価クロム皮膜を形成したアルミニウム 50 μm とをドライラミネートし、アルミニウムの前記 3 価クロム皮膜面に、中間層 1 3 としてホモプロピレン 10 μm を、次に最内層 1 4 として不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン 30 μm とを順次ドライラミネートして積層体を得た。

OPET16/PUD/AL (#1) 50/3C/PUD/PH10/
PUD/PPA30 [0.25]

[実施例 3]

最外層 1 1 としての共重合延伸ポリエステル 16 μm と 3 価クロム皮膜を形成したアルミニウムとをドライラミネートし、アルミニウムの前記 3 価クロム皮膜

面に、最内層として不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン 30 μm とを順次ドライラミネートして積層体を得た。

ON25/PUD/AL (#1) 50/3C/PUD/PUD/
PPA30 [0.28]

[実施例 4]

アルミニウムの厚さを 40 μm とした以外は実施例 3 と同じ方法により積層した。

ON25/PUD/AL (#1) 40/3C/PUD/PH10/
PUD/PPA30 [0.2]

[実施例 5]

アルミニウムの厚さを 80 μm とした以外は実施例 3 と同じ方法により積層した。

ON25/PUD/AL (#1) 80/3C/PUD/PPA30 [0.2]

[実施例 6]

最外層 11 として共重合延伸ポリエステル 16 μm と 3 価クロム皮膜 2 μm を形成したアルミニウム 40 μm とをドライラミネートし、アルミニウムの前記 3 価クロム皮膜面に、保護層 15 としてアクリル樹脂 2 μm を形成し、該保護層 15 面に最内層 14 としてランダムプロピレン 30 μm を不飽和カルボン酸グラフトポリエチレンを熱接着性樹脂として熱ラミネートして積層体を得た。

用いたアルミニウム AL (#2) は、微成分として、鉄 1.2%、珪素 0.15%、マンガン 0.002%を含有するものであった。

ON25/PUD/AL (#2) 40/3C/AC2/
TL=PAD/PR30 [0.2]

[実施例 7]

保護層 15 である 3 価クロム皮膜の厚さが 1 μm であること、用いたアルミニウム AL (#3) は、微成分として、鉄 1.5%、珪素 0.09%、マンガン 0.5%を含有するものであること以外は実施例 6 と同じ方法により積層した。

ON25/PUD/AL (#3) 40/3C/AC2/

$$TL = PAD / PR 30 [0. 2]$$

[実施例 8]

用いたアルミニウムAL (# 2) は、微成分として、鉄 1. 5 %、珪素 0. 15 %、マンガン 0. 5 % を含有するものであること以外は実施例 7 と同じ方法により積層した。

$$ON 25 / PUD / AL (\# 4) 40 / 3 C / AC 2 /$$

$$TL = PAD / PR 30 [0. 2]$$

[実施例 9]

用いたアルミニウムAL (# 2) は、微成分として、鉄 0. 8 %、珪素 0. 1 %、マンガン 0. 01 % を含有するものであること以外は実施例 7 と同じ方法により積層した。

$$ON 25 / PUD / AL (\# 5) 40 / 3 C / AC 2 /$$

$$TL = PAD / PR 30 [0. 2]$$

[実施例 10]

用いたアルミニウムAL (# 2) は、微成分として、鉄 0. 5 %、珪素 0. 2 %、マンガン 1. 1 % を含有するものであること以外は実施例 7 と同じ方法により積層した。

$$ON 25 / PUD / AL (\# 6) 40 / 3 C / AC 2 /$$

$$TL = PAD / PR 30 [0. 2]$$

[実施例 11]

用いたアルミニウムAL (# 2) は、微成分として、鉄 6. 0 %、珪素 1. 1 %、マンガン 0. 1 % を含有するものであること以外は実施例 7 と同じ方法により積層した。

$$ON 25 / PUD / AL (\# 7) 40 / 3 C / AC 2 /$$

$$TL = PAD / PR 30 [0. 13]$$

[実施例 12]

用いたアルミニウムの厚さを 50 μ m とした以外は実施例 7 と同じ方法により積層した。

ON 25 / PUD / AL (# 8) 50 / 3 C / AC 2 /
TL = PAD / PR 30 [0. 2]

[実施例 1 3]

最外層としての共重合延伸ポリエステル 16 μm と耐酸性皮膜として 3 価クロム皮膜 2 μm を形成したアルミニウム 50 μm とをドライラミネートし、アルミニウムの前記耐酸性皮膜面に、最内層としてランダムプロピレン 40 μm をドライラミネートして積層体を得た。

ON 25 / PUD / AL (# 3) 50 / PC / PUD / PR 40 [0. 2]

[実施例 1 4]

耐酸性皮膜をリン酸亜鉛皮膜としたこと以外は実施例 1 3 と同じ方法により積層した。

ON 25 / PUD / AL (# 3) 50 / PZ / PUD / PR 40 [0. 2]

[実施例 1 5]

耐酸性皮膜をリン酸カルシウム皮膜としたこと以外は実施例 1 3 と同じ方法により積層した。

ON 25 / PUD / AL (# 3) 50 / PCa / PUD / PR 40 [0. 2]

[実施例 1 6]

最外層 1 1 としての共重合延伸ポリエステル 16 μm と耐酸性皮膜として 3 価クロム皮膜 2 μm を形成したアルミニウム 50 μm とをドライラミネートし、アルミニウムの前記耐酸性皮膜面に、保護層としてエポキシ樹脂 5 μm を形成し、該保護層と最内層としてランダムプロピレン 30 μm とをドライラミネートして積層体を得た。

用いたアルミニウム AL (# 3) は、微成分として、鉄 1. 5 %、珪素 0. 09 %、マンガン 0. 5 %を含有するものであった。

ON 25 / PUD / AL (# 3) 50 / 3 C / EP 5 / PUD /
PR 30 [0. 2]

[実施例 1 7]

保護層 1 5 がフェノール樹脂 3 μm であること以外は実施例 1 3 と同じ方法に

より積層した。

ON25/PUD/AL (#3) 50/3C/FN3/PUD/
PR30 [0. 2]

[実施例18]

保護層15がメラミン樹脂4 μm であること以外は実施例13と同じ方法により積層した。

ON25/PUD/AL (#3) 50/3C/MR4/PUD/
PR30 [0. 2]

[実施例19]

保護層15がポリエステル樹脂10 μm であること以外は実施例13と同じ方法により積層した。

ON25/PUD/AL (#3) 50/3C/PET10/PUD/
PR30 [0. 2]

[実施例20]

保護層15がアクリル樹脂5 μm であること以外は実施例13と同じ方法により積層した。

ON25/PUD/AL (#3) 50/3C/AC5/PUD/
PR30 [0. 2]

[実施例21]

保護層15が不飽和カルボン酸グラフトランダムポリプロピレン4 μm であること以外は実施例13と同じ方法により積層した。

ON25/PUD/AL (#3) 50/3C/PPA4/PUD/
PPA30 [0. 2]

[実施例22]

保護層15が不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン4 μm であること以外は実施例13と同じ方法により積層した。

ON25/PUD/AL (#3) 50/3C/PEA4/PUD/
PR30 [0. 2]

[実施例 2 3]

最外層 1 1 としての共重合延伸ポリエステル 1 6 μm と耐酸性皮膜として 3 価クロム皮膜 2 μm を形成したアルミニウム 5 0 μm とをドライラミネートし、アルミニウムの前記耐酸性皮膜面に、保護層 1 5 としてアクリル樹脂 5 μm を形成し、該保護層面に中間層として共重合ポリエステル 1 6 μm をドライラミネートし、該中間層面に最内層として不飽和カルボン酸グラフトランダムポリプロピレン 4 0 μm をドライラミネートして積層体を得た。

用いたアルミニウム AL (# 3) は、微成分として、鉄 1. 5 %、珪素 0. 0 9 %、マンガン 0. 5 % を含有するものであった。

ON 2 5 / PUD / AL (# 3) 5 0 / 3 C / AC 5 / PUD /
COPE T 1 6 / PUD / PPA 4 0 [0. 2]

[実施例 2 4]

最内層 1 4 を不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン 3 0 μm としたこと以外は実施例 2 3 と同じ方法により積層した。

ON 2 5 / PUD / AL (# 3) 5 0 / 3 C / AC 5 / PUD /
COPE T 1 6 / PUD / PEA 3 0 [0. 2 5]

[実施例 2 5]

最内層 1 4 をエチレン-メタクリル酸メチル共重合体 5 0 μm としたこと以外は実施例 2 3 と同じ方法により積層した。

ON 2 5 / PUD / AL (# 3) 5 0 / 3 C / AC 5 / PUD /
COPE T 1 6 / PUD / EAM 5 0 [0. 3]

[実施例 2 6]

保護層 1 5 面に第 2 中間層 1 3 b として低密度ポリエチレン 1 0 μm を樹脂溶融押出しラミネートし、耐酸性皮膜として 3 価クロム皮膜を形成したアルミニウム 5 0 μm とをドライラミネートし、アルミニウムの前記耐酸性皮膜面に、保護層 1 5 としてアクリル樹脂 2 μm を形成し、該保護層 1 5 面に第 2 中間層 1 3 b として低密度ポリエチレンをドライラミネートして中間積層体を形成し、また、第 1 中間層 1 3 a として延伸ポリエステル 1 6 μm にポリエステルウレタン系接

着剤をアンカーコートした、当該アンカーコート面と熱ラミネートし、該第1中間層13aに、最内層14としてのランダムプロピレン50 μ mとをドライラミネートして積層体を得た。

用いたアルミニウムAL(#3)は、微成分として、鉄1.5%、珪素0.09%、マンガン0.5%を含有するものであった。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/AC2/PUD/
LD10/ANC=PUD/COPET16/PUD/PR50[0.4]

[実施例27]

保護層15の厚さを3 μ mとし、最内層14をホモプロピレン30 μ mとしたこと以外は実施例23と同じ方法により積層した。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/AC3/PUD/
COPET16/PUD/PH30[0.13]

[実施例28]

最内層14をランダムプロピレン40 μ mとしたこと以外は実施例27と同じ方法により積層した。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/AC3/PUD/
COPET16/PUD/PR40[0.1]

[実施例29]

最内層14をブテン共重合ランダムプロピレン90 μ mとしたこと以外は実施例27と同じ方法により積層した。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/AC1/PUD/
COPET16/PUD/BR90[0.5]

[実施例30]

最外層11としての共重合延伸ポリエステル16 μ mと3価クロム皮膜を形成したアルミニウム40 μ mとをドライラミネートし、アルミニウムの前記3価クロム皮膜面に、保護層15としてアクリル樹脂2 μ mを形成し、該保護層15面に、最内層14としてランダムプロピレン30 μ mを不飽和カルボン酸グラフトランダムポリプロピレンを熱接着性樹脂として熱ラミネートして積層体を得た。

用いたアルミニウムAL（＃3）は、微成分として、鉄1.5%、珪素0.09%、マンガン0.5%を含有するものであった。

ON25/PUD/AL（＃3）50/3C/AC2/
TL=PAD/PR30 [0.2]

[実施例31]

保護層15をエポキシ樹脂5 μ mとしたこと、最内層14をエチレンーメタクリル酸メチル共重合体50 μ mとしたこと、熱接着性樹脂を不飽和カルボン酸グラフトポリエチレンとしたこと以外は実施例30と同じ方法により積層した。

ON25/PUD/AL（＃3）50/3C/EP5/
TL=PEAD/EAM50 [0.2]

[実施例32]

最外層11としての共重合延伸ポリエステル16 μ mと3価クロム皮膜を形成したアルミニウム40 μ mとをドライラミネートし、アルミニウムの前記3価クロム皮膜面に、保護層15としてフェノール樹脂4 μ mを形成し、該保護層15面に、中間層13として高密度ポリエチレン10 μ mを不飽和カルボン酸グラフトランダムポリプロピレン熱接着性樹脂として熱ラミネートし、最内層14としてエチレンーメタクリル酸メチル共重合体70 μ mを熱ラミネートして積層体を得た。

用いたアルミニウムAL（＃3）は、微成分として、鉄1.5%、珪素0.09%、マンガン0.5%を含有するものであった。

ON25/PUD/AL（＃3）50/3C/FN4/TL=PEAD/
HD10/TL=PEAD/EAM70 [0.1]

[実施例33]

保護層15をフェノール樹脂アクリル樹脂4 μ mとしたこと、中間層13をホモプロピレン15 μ mとしたこと、保護層15と中間層13との熱ラミネートに用いた熱接着性樹脂を不飽和カルボン酸グラフトポリエチレンとしたこと、最内層14を不飽和カルボン酸グラフトランダムポリプロピレン30 μ mとした以外は実施例32と同じ方法により積層した。

ON 25 / PUD / AL (# 3) 50 / 3C / FN 4 / TL = PEAD /
PH 10 / TL = PEAD / PPA 30 [0. 2]

[実施例 3 4]

保護層 1 5 を不飽和カルボン酸グラフトランダムポリプロピレン 5 μm としたこと、最内層を不飽和カルボン酸グラフトランダムポリプロピレン 30 μm としたこと、保護層 1 5 と最内層 1 4 との熱ラミネートに不飽和カルボン酸グラフトポリエチレンを用いたこと以外は実施例 3 0 と同じ方法により積層した。

ON 25 / PUD / AL (# 3) 50 / 3C / PPA 5 /
TL = PEAD / PPA 30 [0. 5]

[実施例 3 5]

耐酸性皮膜をリン酸亜鉛皮膜としたこと、保護層 1 5 としてフェノール樹脂 2 μm としたこと、最内層 1 4 をブテン共重合ランダムプロピレン 70 μm としたこと以外は実施例 3 0 と同じ方法により積層した。

ON 25 / PUD / AL (# 3) 50 / PZ / FN 2 /
TL = PAD / BR 70 [0. 6]

[実施例 3 6]

保護層 1 5 面に第 2 中間層 1 3 b として低密度ポリエチレン 10 μm を樹脂溶融押出しラミネートし、耐酸性皮膜としてリン酸亜鉛皮膜を形成したアルミニウム 50 μm とをドライラミネートし、アルミニウムの前記耐酸性皮膜面に、保護層としてポリエステル樹脂 3 μm を形成し、該保護層 1 5 面に第 2 中間層 1 3 b としてランダムプロピレン 10 μm を不飽和カルボン酸グラフトランダムポリプロピレンを熱接着性樹脂として熱ラミネートし、また、第 1 中間層 1 3 a として延伸ポリエステルフィルム 6 μm にポリエステルウレタン系接着剤をアンカーコートした、当該アンカーコート面と同時に熱ラミネートし、該第 1 中間層 1 3 a に、最内層 1 4 としての不飽和カルボン酸グラフトランダムポリプロピレン 50 μm とをドライラミネートして積層体を得た。

用いたアルミニウム AL (# 3) は、微成分として、鉄 1. 5 %、珪素 0. 09 %、マンガン 0. 5 % を含有するものであった。

ON 25 / PUD / AL (# 3) 50 / PZ / PET 3 / TL = PAD /
PR 10 / ANC = PUD / CO PET 16 / PUD / PPA 50 [0. 2]
[実施例 3 7]

耐酸性皮膜をリン酸亜鉛皮膜としたこと、保護層 1 5 をエポキシ樹脂とメラミン樹脂とのブレンド樹脂（ブレンド比 5 : 1）6 μ m としたこと、最内層 1 4 を不飽和カルボン酸グラフトランダムポリプロピレン 50 μ m としたこと以外は実施例 3 0 と同じ方法により積層した。

ON 25 / PUD / AL (# 3) 50 / PZ / EP + MR /
TL = PAD / PPA 50 [0. 15]
[実施例 3 8]

耐酸性皮膜をリン酸亜鉛皮膜としたこと、保護層 1 5 をアクリル樹脂 3 μ m としたこと、中間層 1 3 をホモプロピレン 10 μ m としたこと、最内層 1 4 を不飽和カルボン酸グラフトランダムポリプロピレン 50 μ m としたこと以外は実施例 3 3 と同じ方法により積層した。

ON 25 / PUD / AL (# 3) 50 / PZ / AC 3 /
TL = PAD / PH 10 / TL / PPA 50 [0. 3]
[実施例 3 9]

最外層 1 1 としての共重合延伸ポリエステル 16 μ m と耐酸性皮膜として 3 価クロム皮膜 2 μ m を形成したアルミニウム 50 μ m とをドライラミネートし、アルミニウムの前記耐酸性皮膜面に、保護層 1 5 としてアクリル樹脂 5 μ m を形成し、該保護層面に中間層 1 3 として共重合ポリエステル 16 μ m をドライラミネートし、最内層としてランダムプロピレン 5 μ m とホモプロピレン 30 μ m とランダムプロピレン 10 μ m との共押し製膜して、前記中間層 1 3 と前記最内層 1 4 のランダムプロピレン 5 μ m の面とをドライラミネートして積層体を得た。

用いたアルミニウム AL (# 3) は、微成分として、鉄 1. 5 %、珪素 0. 09 %、マンガン 0. 5 % を含有するものであった。

ON 25 / PUD / AL (# 3) 50 / 3 C / AC 5 / PUD /
CO PET 16 / PUD / PR 5 / / PH 30 / / PR 10 [0. 2]

[実施例 40]

保護層 15 のアクリル樹脂の厚さを $4\mu\text{m}$ としたこと、最内層 14 をランダムプロピレン $40\mu\text{m}$ とブテン共重合ランダムプロピレン $20\mu\text{m}$ との共押出しフィルムとし、ランダムプロピレンをラミネート面としたこと以外は実施例 30 と同じ方法により積層した。

ON25/PUD/AL (#3) 50/3C/AC4/PUD/
COPET16/PUD/PR40//BR20 [0.18]

[実施例 41]

最内層 14 をランダムプロピレン $10\mu\text{m}$ とホモプロピレン $20\mu\text{m}$ とブテン共重合ランダムプロピレン $20\mu\text{m}$ との共押出しフィルムとしランダムプロピレン面をラミネートとしたこと以外は実施例 30 と同じ方法により積層した。

ON25/PUD/AL (#3) 50/3C/AC4/PUD/
COPET16/PUD/PR10//PH20//BR20 [0.5]

[実施例 42]

保護層 15 をエポキシ樹脂 $5\mu\text{m}$ としたこと、最内層 14 を低密度ポリエチレン $15\mu\text{m}$ とエチレン-メタクリル酸メチル共重合体 $50\mu\text{m}$ との共押出しフィルムとし、前記低密度ポリエチレン面をラミネート面としたこと以外は実施例 30 と同じ方法により積層した。

ON25/PUD/AL (#3) 50/3C/EP5/PUD/
COPET16/LD15//EAM50 [0.3]

[実施例 43]

最外層 11 としての共重合延伸ポリエステル $16\mu\text{m}$ と耐酸性皮膜として 3 価クロム皮膜を形成したアルミニウム $50\mu\text{m}$ とをドライラミネートし、アルミニウムの前記耐酸性皮膜面に、保護層としてアクリル樹脂 $4\mu\text{m}$ を形成し、最内層としてホモプロピレン $40\mu\text{m}$ とランダムプロピレン $10\mu\text{m}$ とを共押出し製膜して、前記保護層 15 面と前記最内層 14 のホモプロピレン面とをドライラミネートして積層体を得た。

用いたアルミニウム AL (#3) は、微成分として、鉄 1.5%、珪素

0.09%、マンガン0.5%を含有するものであった。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/AC4/PUD/
PH40//PR10[0.22]

[実施例44]

最内層14として、ホモプロピレン30 μ mと不飽和カルボン酸グラフトランダムポリプロピレン25 μ mとの共押出しフィルムとし、前記ホモプロピレン面をラミネート面としたこと以外は実施例43と同じ方法により積層した。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/AC4/PUD/
PH30//PPA25[0.3]

[実施例45]

最内層14として、ホモプロピレン30 μ mとランダムプロピレン10 μ mとの共押出しフィルムとし、前記保護層15面と、最内層14のホモプロピレン面とを不飽和カルボン酸グラフトランダムポリプロピレンを熱接着性樹脂として熱ラミネートしたこと以外は実施例43と同じ方法により積層した。

ON25/PUD/AL(#3)50/3C/AC4/TL=PAD/
PH40//PR10[0.2]

[実施例46]

保護層15を不飽和カルボン酸グラフトランダムポリプロピレン6 μ mとしたこと、最内層をランダムプロピレン5 μ mとホモプロピレン30 μ mとランダムプロピレン10 μ mとの共押出しフィルムとし、前記保護層15と最内層14のランダムプロピレン5 μ m面をラミネート面として熱ラミネートしたこと以外は実施例43と同じ方法により積層した。

ON25/PUD/AL(#3)50/PZ/PPA6/TL=PUD/
PR5/PH30//PR10[0.2]

[実施例47]

保護層15を不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン3 μ mとしたこと、最内層14を低密度ポリエチレン15 μ mとエチレン-メタクリル酸メチル共重合体50 μ mとの共押出しフィルム、前記保護層と最内層の低密度ポリエチレンをラ

ミネート面として熱ラミネートしたこと以外は実施例 4 3 と同じ方法により積層した。

ON 2 5 / PUD / AL (# 3) 5 0 / PZ / PEA 3 /
TL = PUD / LD 1 5 / / EAM 5 0 [0. 5]

[実施例 4 8]

最外層 1 1 としての共重合延伸ポリエステル 1 6 μm と耐酸性皮膜としてリン酸亜鉛皮膜を形成したアルミニウム 5 0 μm とをドライラミネートし、アルミニウムの前記耐酸性皮膜面に、保護層 1 5 としてポリエステル樹脂を形成し、該保護層 1 5 面に第 2 中間層 1 3 b としてランダムプロピレン 1 0 μm を不飽和カルボン酸グラフトランダムポリプロピレンを熱接着性樹脂として熱ラミネートし、また、第 1 中間層 1 3 a として延伸ポリエステルフィルム 6 μm にポリエステルウレタン系接着剤をアンカーコートした、当該アンカーコート面と同時に熱ラミネートし、最内層 1 4 として、ホモプロピレンと不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン 2 5 μm との共押出しフィルムとし、前記第 1 中間層 1 3 a とをポリエステルウレタン系接着剤をアンカーコートとしてドライラミネートして積層体を得た。

ON 2 5 / PUD / AL (# 3) 5 0 / PZ / PET 3 /
TL = PAD / PR 1 0 / EC = PUD / OPET 6 /
ANC = PUD / PH 3 0 / / PPA 2 5 [0. 2 4]

[実施例 4 9]

保護層 1 5 をアクリル樹脂 3 μm としたこと、最内層 1 4 をランダムプロピレン 1 0 μm とホモプロピレン 2 0 μm とブテン共重合ランダムプロピレン 2 0 μm との共押出しフィルムとし、前記最内層 1 4 のランダムプロピレン面をラミネート面としたこと以外は実施例 4 8 と同じ方法により積層した。

ON 2 5 / PUD / AL (# 3) 5 0 / PZ / AC 3 /
TL = PAD / PR 1 0 / EC = PUD / OPET 6 /
ANC = PUD / PR 1 0 / PH 2 0 / / BR 2 0 [0. 4]

[実施例 5 0]

最外層 1 1 としての共重合延伸ポリエステル 16 μm と耐酸性皮膜として 3 価クロム皮膜を形成したアルミニウム 50 μm とをドライラミネートし、アルミニウムの前記耐酸性皮膜面に、保護層 1 5 としてアクリル樹脂 4 μm を形成し、中間層 1 3 をランダムプロピレン 5 μm とホモプロピレン 30 μm とランダムプロピレン 5 μm との共押出しフィルムとし、前記保護層 1 5 と前記中間層 1 3 とを不飽和カルボン酸グラフトランダムポリプロピレンを接着性樹脂として熱ラミネートし、最内層を不飽和カルボン酸グラフトランダムポリプロピレン 20 μm として前記中間層と熱ラミネートし積層体を得た。

用いたアルミニウム AL (#3) は、微成分として、鉄 1.5%、珪素 0.09%、マンガン 0.5% を含有するものであった。

ON 25 / PUD / AL (#3) 50 / 3C / AC 4 / TL = PAD /
PR 5 / / PH 30 / / PR 5 / TL / PPA 20 [0.19]

[実施例 5 1]

耐酸性皮膜面をリン酸亜鉛皮膜としたこと、中間層 1 3 を低密度ポリエチレン 5 μm と高密度ポリエチレン 30 μm と低密度ポリエチレン 5 μm との共押出しフィルムとし、前記保護層とドライラミネートし、最内層をエチレン-メタクリル酸メチル共重合体 20 μm として、前記中間層と最内層とを熱ラミネートしたこと以外は実施例 5 0 と同じ方法により積層した。

ON 25 / PUD / AL (#3) 50 / PZ / PET 5 / PUD /
LD 5 / / HD 30 / / LD 5 / TL / EAM 20 [0.18]

<カップタイプ仕様評価>

前記実施例について各項目での評価した結果は、次の通りで、いずれも良好な性能が得られた。

1. 電解液適性：デラミの発生無し
2. 水蒸気バリア性：300 PPM 以下
3. 最内層シール強度
 - −40℃ 保持 9.8 以上
 - 120℃ 保持 9.8 以上

4. 電極タブ短絡防止性

最外層とバリア層とのデラミ無し

最外層のピンホール無し

電極タブとバリア層との接触無し

5. 成形性：ピンホールの発生無し

ところで図3に示すように、基材層11とバリア層12とをドライラミネート層DLで接着し、バリア層12を表面処理して保護層15を設けて第1基材とする。また、中間層13をドライラミネート層DLを有し第1中間層13aと第2中間層13bとからなる2層タイプとし、さらに、中間層13に最内層14をドライラミネート層DLを介して設けて第2基材と、これら第1基材と第2基材を熱接着性フィルムを介在させて熱ラミネートして熱ラミネート層TLを形成して積層体10を構成とてもよい。

リチウム電池の形態（パウチタイプの外装体）本発明の積層体をリチウム電池の外装体を構成する包装材料として用いる場合の前記外装体の形態は、パウチタイプまたはエンボスタイプ（カップタイプ）が挙げられる。前記パウチタイプは、前述のピロータイプその他、図5（a）に示す三方シールタイプ、図5（b）に示す四方シールタイプのような形態がある。いずれの形態においても、シール端部にタブ（電極）の一部を含む密封シールとし、タブの一部が外装体の外部に露出するものである。また、前記タブは、図5（c）、図5（d）あるいは、図4（e）に示すように、外装体のシール部の任意の位置から外部に露出させてもよい。

本発明のリチウム電池用包装材料において、外装体4の形状を図2（b）に示すように、エンボスタイプとする場合がある。この場合、底材6は、電池本体の収納部となるエンボス部8と、蓋材7と密封シールするフランジ部9とからなる。底材の包装材料6は図2（a）に示すように4層構成の積層体を基本とするが、その最外層11および／または中間層13に用いるポリエステル系樹脂をポリエチレンテレフタレート共重合体またはポリブチレンテレフタレート共重合体とし、フィルム化における延伸倍率を小さくすることが好ましい。前記共重合体とする

ことによって、図6（a）に示す底材6の成形形状がシャープとなる。また、容器とした時、図6（a'）に示す開口部巾（T）と深さ（D）が $D/T=1/50$ 以上で、かつ、側面テーパ θ が 130° 以下とすることが可能となり成形がし易い。また、バリア層としてアルミウムを用いる場合には、成形によるピンホールの発生の心配のない厚さとして、その厚さを $30\mu\text{m}$ 以上とすることが望ましい。図6（a）において、エンボス部8aを有する底材6に蓋材7を取付ける場合にはその蓋材7はエンボスをしないために、共重合体にする必要はない。図6（b）（b'）に示すようにエンボス部8を有する一对の底材6、6'を用いる場合には、両方の底材6、6'として底材用積層体を用いる。

リチウム電池の外装体をエンボスタイプにすることによって電池本体の収納性がよくなる。

なお、エンボスタイプの外装体におけるタブについても、パウチタイプと同様に、図6（c）あるいは図6（d）に示すように、外装体のシール部の任意の位置から外部に露出させてもよい。

本発明のリチウム電池用包装材料による形成されるパウチタイプの外装体により、リチウム電池自体がフレキシビリティをもち、金属缶を用いるより軽量化が可能となり、かつ、トータル層厚を薄くすることができ、電池として省スペース化が可能となった。特に、リチウム電池用包装材料としてバリア性に優れ、該バリア性を長期に維持し得ることができ、耐熱性、耐寒性、耐内容物性等に優れた包装材料とすることができた。

第2の実施の形態

本発明にかかる包装材料について、さらに詳細に説明する。以下の説明において、リチウム電池の包装材料を例として記載するが、本発明の包装材料は、食品用あるいは医薬品用の包装材料としても利用可能である。

図7（a）－（e）は、本発明の包装材料の実施例を示す図であり、図7（a）は基本的層構成を示す図、図7（b）は別の実施例を示す層構成図、図7（c）はリチウム電池の構造を説明する斜視図、図7（d）は図7（c）のX₁－

X₁部の断面図、図7(e)はX₂-X₂部の断面拡大図である。図8(a)-(c)は、本発明の包装材料の別の実施例を示す図であって、図8(a)はその基本的層構成を示す図、図8(b)はリチウム電池の構造を説明する斜視図。図8(c)は成形タイプの外装体のリチウム電池の斜視図、図8(d)は図8(c)のX₃-X₃部断面図である。図9(a)(b)は、本発明の包装材料を利用するリチウム電池の外装体のその他の形式を示す平面図であり、図9(a')および(b')は図9(a)および(b)の断面図である。

本発明の課題について、本発明者らは鋭意研究の結果、多層構造からなる包装材料であって、次に説明する各材質からなる積層体とすることによって本発明の課題を解決できることを見だし、本発明を完成するに至った。本発明にかかるリチウム電池は、図7(c)および図7(d)に示すように、リチウム電池本体2を、背シール部5fを有するヒロータイプの形状の外装体(電池包装用袋体)4の中に封入し、電極3の一部を外装体の外に露出させ外装体4の周縁をヒートシールしてヒートシール部5を形成したものである。そして、前記外装体を形成するリチウム電池用包装材料(または積層体)10は、基本的に、図7(a)に示すように、最外層11/水蒸気バリア層12/最内層14、の3層からなる積層体10とし、それぞれの層は次のような材質とする。

本発明にかかる包装材料により形成される外装体のタイプは、図7(c)に示すようなパウチタイプ、また、図8(b)に示すような成形タイプがある。その他、図9(a)(a')に示すような三方シールタイプ、図9(b)(b')に示すような四方シールタイプの袋がある。

本発明における前記最外層11は、延伸ポリエステル又は延伸ナイロンからなるが、この時、ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリカーボネート等が挙げられる。またナイロンとしてはポリアミド系樹脂、すなわち、ナイロン6、ナイロン66が挙げられる。この最外層11は、厚さ6μm以上、好ましくは12~25μmの延伸ポリエステル、また延伸ナイロンを少なくとも1層含む層とする。最外層11は、リチウム電池として用いられる場

合、機器（ハード）と直接接触する部位であるため、基本的に絶縁性を有する樹脂層がよい。フィルム単体でのピンホールの存在、および加工時のピンホールの発生等を考慮すると、最外層 11 は $6\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚さが必要であり、好ましい厚さとしては $12\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ である。本発明においては、最外層 11 は耐ピンホール性および電池の外装体とした時のハードとの絶縁性を向上させるために、積層化することも可能である。その場合、最外層 11 が 2 層以上の樹脂層を少なくとも一つ含み、各層の厚みが $6\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは 12 から $25\text{ }\mu\text{m}$ である。最外層 11 を積層化する例としては、図示はしないが（つぎの 1）～ 6）が挙げられる。

1) 延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン

2) 延伸ポリエチレンテレフタレート／ポリエチレン

また、包装材料の機械適性（包装機械、加工機械の中での搬送の安定性）や、2 次加工としてリチウム電池用の外装体を成形タイプとする際に、成形時の金型と最外層との摩擦抵抗を小さくする目的で、最外層を多層化、最外層表面にフッ素系樹脂やシリコン系樹脂層を設けることが好ましい。例えば、

3) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート（フッ素系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）

4) シリコン系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレートとする。

シリコン系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成する。

5) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン

6) シリコン系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン

上記最外層 11 を積層化する接着層は、ポリエステル系、ポリエーテル系、ウレタン系、ポリエーテルウレタン系、ポリエステルウレタン系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、ポリエチレンイミン系、シアノアクリレート系、有機チタン化合物系、エポキシ系、イミド系、シリコン系樹脂およびこれらの変性物または混合物からなる。

バリア層 12 は、包装袋の外部から内部に、水蒸気その他のガスが浸入するこ

とを防止するための層で、柔軟性のある金属、好ましくは鉄含有量が0.3～9.0%である軟質アルミニウムとする。

一方、包装材料としてのアルミニウムは、バリア性を有する材料として、他の材料と積層されて用いられることが多いがアルミニウムは金属の中でも比較的有機溶剤、酸、アルカリなどに腐食されやすい。例えば、リチウム電池の多くは、リチウム電池本体に活物質やポリマー電解質の中に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、アセトンなどの有機溶剤を含む。また、ポリマー電解質のリチウム塩は水と反応し強酸であるフッ化水素(HF)を発生させる。このような、有機溶剤、酸等によりアルミニウム表面が腐食されると、最内層或いは中間層等との接着力が弱まり、デラミネーションを起こし包装材としての機能がなくなる。

そこで、本発明者は種々の実験等により、図7(b)に示すように、アルミニウム表面に耐溶剤性、耐酸性を持つ樹脂層を形成することにより、アルミニウム表面の腐食等を防止できることを見い出した。そして、前記樹脂層(以下、保護層15と記載する)は、意外にも、アルミニウム表面を保護するばかりでなく、中間層13との接着性を兼ね備えていることが確認された。本発明において、アルミニウム表面に設ける保護層15に用いる物質としては、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン(Poa)、ポリエチレンテレフタレート共重合体やポリブチレンテレフタレート共重合体などの共重合ポリエステル系(Co-PEET)、アイオノマー(Io)、エチレン・酢酸ビニル共重合体系(EVA)、エチレンとアクリル酸およびメタクリル酸との共重合体系(EMA)、ポリエーテルウレタン系(PEU)等の樹脂、およびこれらの変性物の少なくとも一つを30%以上含む樹脂層を少なくとも一層含むものであればよい。

本発明においては、バリア層12と最内層14との間に中間層13を設ける事ができる。中間層13を設けることによって、前記バリア層12の保護と、製袋の際のヒートシールの圧力によってヒートシール層である最内層14が薄くなり、電極3とアルミニウム箔(バリア層)12とが接触(短絡発生)することを防止し、また、中間層13は電池の環境適性(耐熱性、耐寒性)を安定化する効果を

示す。中間層 13 は、厚さが $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、融点は 80°C 以上であって、好ましくは $12\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ のポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、フッ素系樹脂の内の少なくとも 1 層含むものとする。

また、中間層 13 は、中間層 13 としての機能を高めるために、単層のみでなく、多層化することもできる。中間層 13 を多層化する場合は、その形成を共押し出し法によって積層してもよく、また各層をドライラミネーション法を用いて積層してもよい。例えば、中間層 13 を共押し出し法により多層化する場合は、以下に示すような 2 層以上の層構成からなり、各層の厚さが $10\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $15\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ である。共押し出し法による多層の中間層 13 としては、以下に示す 1) ～ 9) のような層構成を挙げることができる。

1) 不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン/HDP E

2) 不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン/PP (融点 120°C 以上、好ましくは 135°C 以上)

3) 不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂/ポリメチルペンテン (融点 120°C 以上、好ましくは 135°C 以上)、HDP E、PP

4) 不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン/不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂 (2 層)

5) 不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン/不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂/不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、または不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン (3 層)

6) 不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン/不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂/不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン (3 層)

7) 不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン/不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂/ポリメチルペンテン/不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン (4 層)

8) 不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフト

ポリプロピレン／不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂／ポリメチルペンテン／不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン／不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン（５層）

９）不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン／不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂／不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン（３層）

中間層１３をドライラミネーションにより多層化する場合の具体的層構成の例としては、次の１）～９）が挙げられる。

１）不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂／HDPE

２）同上／PP（融点１２０℃以上、好ましくは１３５℃以上）

３）同上／ポリメチルペンテン

４）同上／融点１３５℃以上、ピカット軟化点が１１０℃以上の不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン

５）同上／延伸ポリエチレンテレフタレート

６）同上／ポリブチレンテレフタレート

７）同上／ポリエチレンナフタレート

８）同上／フッ素系樹脂

９）不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂／HDPE、PP、ポリメチルペンテン、不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂、延伸ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、フッ素系樹脂／不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂

上記、中間層１３を多層化する接着層はポリエーテルウレタン系、ポリエステ

ルウレタン系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、ポリエチレンイミン系、シアノアクリレート系、有機チタン化合物系、エポキシ系、イミド系、シリコーン系樹脂で形成される。

前記中間層に用いるポリエステル系樹脂が、ポリエチレンテレフタレート共重合体、ポリブチレンテレフタレート共重合体とすることができる。

本発明におけるリチウム電池用包装材料の最内層 14 は、最内層 14 同士がヒートシール性を有するとともに、図 7 (e) に示すように、電極 3 である金属に対してもヒートシール性を示し、かつ、内容物により変質、劣化しない材質を検討した結果、厚さ 10 μm 以上、好ましくは 50 ~ 100 μm であって、融点 80 $^{\circ}\text{C}$ 以上、ビカット軟化点が 70 $^{\circ}\text{C}$ 以上の不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテンなどの不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系樹脂が良好な結果を示した。

前記不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系樹脂は、電極 3 との接着性、耐熱性、耐寒性、加工適性（パウチ化、成形性）のいずれにも適している。

最内層 14 の厚さが 20 μm 未満では、電極 3 をヒートシールした時、その部分に隙間ができ、水蒸気バリア性がなくなる。また、融点、ビカット軟化点が低い場合、耐熱性、耐寒性がなくなりフィルム同士および電極 3 との接着強度が低下し破袋する。また、最内層 14 の厚さが 100 μm を超えても、ヒートシール強度は変わらず、積層体としての厚さが増して、本発明の課題である省スペースに逆行する。また、前記各種の不飽和カルボン酸グラフトポリマーは、それぞれ単体で用いてもよいが、ブレンドをすることでもその性質は満足される。

本発明の包装材料を用いてリチウム電池の外装体とする場合において、外装体 4 の形状を図 8 (b) に示すように、成形トレイ方式とすることがある。この場合、底材 6 は、電池本体の収納部となるエンボス部 8 と、蓋材 7 と密封シールするフランジ部 9 とからなる。底材 6 は図 8 (a) に示すように 5 層構成の積層体を基本とするが、その最外層 11 および／または中間層 13 に用いるポリエステル系樹脂をポリエチレンテレフタレート共重合体またはポリブチレンテレフタレ

一ト共重合体とし、フィルム化における延伸倍率を小さくすることが好ましい。前記共重合体とすることによって、成形トレイの成形形状がシャープとなり、電池本体の収納性がよくなる。ただし、蓋材 7 は成形をしないために、共重合体にする必要はない。

前記バリア層 1 2 であるアルミ表面は、例えば、リチウム電池の電解質が吸湿することで発生する酸により腐食し、中間層 1 3 がアルミから剥離するおそれがある。その対策として、種々の研究の結果、図 7 (b) に示すように、耐熱性、耐寒性、2 次加工性を有する物質を予めアルミ表面にコーティング、または加熱溶解して樹脂層として保護層 1 5 を形成することで、前記の問題、腐食をも防止できることを見いだした。これらは単独で用いるのも良いが、変性等により使用したり、または 2 種以上のブレンドで用いても良い。さらに、1 層のみでは効果が小さい場合、多層化することもできる。

保護層 1 5 としてバリア層 1 2 と中間層 1 3、又は、バリア層 1 2 と最内層 1 4 との間に 0.5 μm から 50 μm 、好ましくは 1 ~ 30 μm の融点 80 $^{\circ}\text{C}$ 以上、ビカッ軟化点が 70 $^{\circ}\text{C}$ 以上の不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、または不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテンを含む不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン樹脂層からなる保護層 1 5 を形成することができる。保護層 1 5 としての不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィンからなる樹脂層は、バリア層の最内層面に押出しコートにより形成してもよいし、予め、前記樹脂からなるフィルムを製膜しておいて、ドライラミネーションまたは熱ラミネーションをしてもよい。

保護層 1 5 の形成法としては、バリア層 1 2 の最内層側表面に 0.5 μm から 10 μm 、好ましくは 1 から 30 μm のエポキシ樹脂、ポリイミド系樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、熱硬化性アクリル樹脂、ポリアミド系樹脂、フッ素樹脂、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系共重合体、ポリブチレンテレフタレート系重合体、ポリエステルとエチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエステルとポリスチレンの共重合体、アイオノマー、エチレンとアクリル酸およびメタクリル酸誘導

体との共重合体の少なくとも一つを30%以上含む樹脂を液状コーティングした後、150℃、10秒以上の焼き付け処理を施すことにより保護層としてもよい。

また、0.5 μm から50 μm 、好ましくは1から30 μm のエポキシ系樹脂、ポリイミド系樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、熱硬化性アクリル樹脂、ポリアミド系樹脂、フッ素樹脂、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系共重合体、ポリブチレンテレフタレート系重合体、ポリエステルとエチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエステルとポリスチレンの共重合体、アイオノマー、エチレンとアクリル酸およびメタクリル酸誘導体との共重合体の少なくとも一つの30%以上含む保護層となるフィルムを形成し、バリア層とドライラミネーションにより接着してもよい。この場合には、バリア層と保護層との間を1 μm から10 μm のポリエーテルウレタン系、ポリエステルウレタン系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、ポリエチレンイミン系、シアノアクリレート系、有機チタン化合物系、エポキシ系、イミド系、シリコーン系樹脂で形成した樹脂を介して積層してもよい。

また、別の積層方法として、バリア層12の最内層側表面に0.5 μm から10 μm 、好ましくは1 μm から30 μm のエポキシ系樹脂、ポリイミド系樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、熱硬化性アクリル樹脂、ポリアミド系樹脂、フッ素系樹脂、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系共重合体、ポリブチレンテレフタレート系重合体、ポリエステルとエチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエステルとポリスチレンの共重合体、アイオノマー、エチレンとアクリル酸およびメタクリル酸誘導体との共重合体の少なくとも一つの30%以上含む保護層15を形成し、前記保護層15と中間層13、又は、保護層15と最内層14との間に1 μm から50 μm の融点80℃以上、ビカット軟化点が70℃以上の不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、または不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテンを含む樹脂層からなる上記構成の包装材料を介在させて熱ラミネーションする。この方法により、バリア層12（正確には保護層15）と中間層13との接着力が向上し、さらに耐熱性、耐寒性、2次加工でのラミネーション防止となる。

また、バリア層 1 2 と保護層 1 5 との間に、シランカップリング層を形成し、バリア層と保護層との密着力を上げることができる。

本発明の包装材料の積層方法として、以上に述べた保護層 1 5 と中間層 1 3 または最内層 1 4 との間、中間層 1 3 と最内層 1 4 との間は、ドライラミネート層 2 6 を介在させたドライラミネーション法により積層することができる。

最内層 1 4 または中間層 1 3 とバリア層 1 2 あるいは前記保護層 1 5 との間に、厚さ 10 ~ 50 μm 、好ましくは 15 から 25 μm である、不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテンなどの不飽和カルボン酸グラフトオレフィンを押出してドライラミネート層 2 6 を形成してサンドイッチラミネーションとしても良いし、前記樹脂を予め製膜しておいて、バリア層 1 2 と中間層 1 3、中間層 1 3 と最内層 1 4 と順次ドライラミネーションすることにより積層してもよい。

本発明のリチウム電池用包装材料においては、それを構成する積層体の各層に、適宜、製膜製、積層化加工、最終製品 2 次加工（成形、パウチ）適性を向上、安定化する目的のために、コロナ処理、プラスト処理、酸化処理、オゾン処理等の表面活性・不活性処理を施し、また、乾燥材など吸湿・吸水付与物質、酸素・窒素などの気体遮断・吸着付与物質、難燃性付与物質、カーボン・界面活性剤・無機酸化物等の静電気防止・帯電防止付与物質、導電性、電磁波シールド材付与物質など、無機・有機・金属添加物の添加、または液状コーティングをしてもよい。

本発明のリチウム電池用包装材料を積層する場合、積層体を形成する各層は T ダイ法、インフレーション法、共押出し法等で製膜し、コーティング、蒸着、紫外線硬化、電子線硬化、ドライラミネーション、押出しラミ、共押出しラミネーション、熱ラミネート層 2 6 a を有するサーマルラミネーション（熱ラミネーション）により積層化し得る。また、積層する方法としては、代表的に次の 3 方法を用いることができる。

(1) 第 1 基材として、最外層 1 1 / バリア層 1 2 の積層体と中間層 1 3 / 最内層 1 4 からなる第 2 基材積層体をそれぞれ準備し熱ラミネーションする方法。

(2) 第 1 基材として、最外層 1 1 / バリア層 1 2、第 2 基材として中間層 1 3

の一部／最内層 1 4 の積層体、又は最外層 1 1 のみを準備し中間層 1 3 により押し出しラミネーション（共押し出しを含む）する方法。この場合必要に応じ、再度熱ラミネーションをする方法。

（3）すべてをドライラミネーションで貼りあわせる方法である。

本発明の包装材料は、前記リチウム電池用の包装材料としてのほか、一般のパウチ、ラミチューブ等の包装材料としても使用できるものである。

（実施例）

本発明を具体的に説明するため、パウチタイプと成形タイプの積層体を下記のように作成してそれぞれを評価した。

評価としては、実施例および比較例の a) 電池の外観、ピンホールの発生の有無、電極部ヒートシール部の断面検査（電極とバリア層の接触確認） b) 環境条件（1）40℃、90%RHおよび（2）60℃、85℃（ドライ）のそれぞれの条件に10日間保存後、

・水蒸気バリア性： 電池内水分量の増加が50%以下（カールフィッシャー法による定量）であるか否か確認し、また、各層間のデラミネーションの有無の確認した。

1. パウチタイプの場合、30mm×60mmのパウチを作り、厚さ100μmのニッケル製電極を有する電池本体部の厚さ4mmの電池を充填後、開口部を電極とともにヒートシール（3方シール）して密封した。ヒートシールは200℃、1sec.、1kgf/cm²、シール巾10mmとした。

積層体の構成は、PET（16）〈D〉AL（20）〈TL〉不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン（20）〈D〉PET（16）〈D〉不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン（50）において、表2-1に示す各条件として積層した。

ここで、〈D〉はドライラミネーション、〈TL〉は熱ラミネーションである。

表 2-1 試作条件その1

	アルミニウム		ピンホール数		素地物性	
	厚さ μm	鉄含有 量 %	素地	パウチ	伸び %	引張り強さ N/mm^2
実施例 1	15	0.3	なし	なし	5	78
実施例 2	15	9.0	なし	なし	8	102
実施例 3	20	0.7	なし	なし	7	80
実施例 4	20	2.0	なし	なし	10	95
実施例 5	80	0.3	なし	なし	17	105
実施例 6	80	9.0	なし	なし	25	107
比較例11	12	0	1	2	4	65
比較例12	20	0.2	0	1	5	72
比較例13	12	2.0	1	なし	10	95

2. 成形タイプの場合は、成形部のサイズが30mm×60mm、深さ4mm、フランジ部の巾7mmとして、プレス法により成形し、厚さ100 μm のニッケル製電極を有する電池本体部の厚さ4mmの電池を充填後、フランジ部において蓋材をヒートシールして密封した。

積層体の構成は、ポリエステル共重合体(16)〈EC〉PE(20)〈EC〉AL〈TL〉不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン(20)〈D〉ポリエステル共重合体(16)〈D〉不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン(50)において、表2に示す各条件として積層した。ここで、〈EC〉は押出しラミネーションである。

表 2-2 試作条件その2

	アルミニウム		絞 り 比	成形部のピンホールの数 5 μm 以上、個
	厚 さ μm	鉄含有 量 %	深さ/長さ	
実施例 1	15	0.3	1/40	なし
実施例 2	15	9.0	5/40	なし
実施例 3	20	0.7	5/40	なし
実施例 4	20	2.0	5/40	なし
実施例 5	80	0.3	1/20	なし
実施例 6	80	9.0	5/20	なし
比較例 1	12	0	1/40	2
比較例 2	20	0.2	5/40	1
比較例 3	12	2.0	5/40	2
比較例 4	80	0	1/20	なし*

* ピンホールはなかったが、成形の際にシワが発生した。

実施例は、いずれもピンホールは存在しなかった。接着部の剥離強度は100 g/m^2 以上であった。比較例は、ピンホールの存在、またピンホールの発生が確認された。

バリア層として、鉄分の含有量0.3~2.0、好ましくは0.5~1.2%のアルミ箔を用いることにより、袋状に成形する際の側壁部でのピンホールの発生防止が可能となり、また、絞り成形をする場合の周縁の展延性がよくなり、より、シャープな成形が可能となった。また、バリア層の最内層側に、バリア層であるアルミニウム箔の腐食防止のための保護層を形成することによって、酸やカーボネート系溶剤による前記アルミニウム箔表面の腐食が防止でき、包装材料として、前記理由によるデラミネーションを防止する積層体とすることができた。また、最外層あるいは中間層に用いるポリエステル樹脂をポリエチレンテレフタレート共重合体またはポリブチレンテレフタレート共重合体とすることによって、

プレス成形等の加工適性が良くなった。

第3の実施の形態

次に本発明の第3の実施の形態について説明する。第3の実施の形態は積層体10の構成が異なるのみであり、他は図1乃至図6に示す第1の実施の形態と略同一である。

従って本実施の形態において、図1乃至図6を参照して説明する。

第3の実施の形態において、第1の実施の形態と同一部分には同一の符号を符して詳細な説明を省略する。

本発明における積層体10の最外層11は、延伸ポリエステル又は延伸ナイロンからなるが、この時、ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、共重合ポリエステル、ポリカーボネート等が挙げられる。またナイロンとしてはポリアミド系樹脂、すなわち、ナイロン6、ナイロン6, 6、ナイロン6, 6とナイロン6との共重合体、ナイロン6, 10、ポリメタキシリレンアジパミト(MXD6)等が挙げられる。

前記最外層11は、リチウム電池として用いられる場合、機器(ハード)と直接接触する部位であるため、基本的に絶縁性を有する樹脂層がよい。フィルム単体でのピンホールの存在、および加工時のピンホールの発生等を考慮すると、最外層は6 μ m以上の厚さが必要であり、好ましい厚さとしては12~25 μ mである。

本発明においては、最外層11は耐ピンホール性および電池の外装体とした時のハードとの絶縁性を向上させるために、積層化することも可能である。

その場合、最外層11が2層以上の樹脂層を少なくとも一つ含み、各層の厚みが6 μ m以上、好ましくは12から25 μ mである。最外層11を積層化する例としては、図示はしないがつぎの1)~6)が挙げられる。

- 1) 延伸ポリエチレンテレフタレート/延伸ナイロン
- 2) 延伸ポリエチレンテレフタレート/ポリエチレン

また、包装材料の機械適性（包装機械、加工機械の中での搬送の安定性）、表面保護性（耐熱性、耐電解質性）、2次加工としてリチウム電池用の外装体をエンボスタイプとする際に、エンボス時の金型と最外層との摩擦抵抗を小さくする目的で、最外層を多層化、最外層表面にフッ素系樹脂層、アクリル樹脂層、シリコン系樹脂層を設けることが好ましい。例えば、

3) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート（フッ素系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）

4) シリコン系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレートとする。シリコン系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成する。

5) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン

6) シリコン系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン

7) アクリル系樹脂／延伸ナイロン（アクリル樹脂はフィルム状物、または液状コーティング後乾燥で硬化）

上記最外層11はドライラミネート層DL、または押出しラミネート層等でバリア層12と接着される。

前記バリア層12は、外部からリチウム電池1の内部に特に水蒸気が浸入することを防止するための層で、バリア層12単体のピンホール、及び加工適性（パウチ化、エンボス成形性）を安定化し、かつ耐ピンホールをもたせるために厚さ15 μ m以上のアルミニウム、ニッケルなどの金属、又は、無機化合物、例えば酸化珪素、アルミナ等が挙げられるが、バリア層12として好ましくは15～80 μ mのアルミニウムとする。

ピンホールの発生をさらに改善し、リチウム電池の外装体のタイプをエンボスタイプとする際、エンボス部におけるクラック等の発生のないものとするために、本発明者らは、バリア層12として用いるアルミニウムの材質が、鉄含有量が0.3～9.0%、好ましくは0.7～2.0%とすることによって、鉄を含有しないアルミニウムと比較して、アルミニウムの展延性がよく、積層体として折り曲げによるピンホールの発生が少なくなり、かつ前記エンボスタイプの外装体のためのエンボス時の側壁部の形成も容易にできることを見いだした。前記鉄含有量

が0.3%未満の場合は、ピンホールの発生の防止、エンボス成形性の改善等の効果が認められず、また、前記アルミニウムの鉄含有量が9.0%を超える場合は、アルミニウムとしての柔軟性が阻害され、積層体として製袋性が悪くなる。

また、冷間圧延で製造されたアルミニウムは焼きなまし（いわゆる焼鈍処理）条件でその柔軟性・腰の強さ・硬さが変化するが、本実施例で用いられるアルミニウムは焼きなましをしていない、いわゆる硬質処理品より、焼きなましを適宜行った、柔軟性がある軟質処理品が好ましい。また、柔軟性・腰の強さ・硬さの度合い、すなわち焼きなましの条件は、加工適性（パウチ性、エンボス適性）に合わせ適宜選定すればよい。たとえば、エンボス成形時のピンホールやしわを防止するためには、焼きなましをしていない硬質アルミより多少または完全に焼きなまし処理をした軟質傾向にあるアルミニウムが良好である。

さらに、本発明者らは、リチウム電池の電解質と水分による反応で生成する、フッ化水素酸（化学式： HF ）により、アルミニウム表面の溶解、腐食、特に、表面に存在する酸化アルミが溶解、腐食することを防止し、かつアルミニウム表面の接着性（濡れ性）を向上させ、積層体形成時のアルミニウムと最内層の接着力の安定化を図る課題に対して、アルミニウム表面に耐酸性皮膜TRの形成、接着性向上処理及び保護層15の形成およびこれらの技術を複合する表面処理を施すことによって、前記課題の解決に顕著な効果のあることを見いだした（図3）。

表面処理方法としては、アルミニウム表面の酸化物、油分の除去を目的とした酸・アルカリによる表面洗浄を行うことが好ましい。洗浄用の酸類としては、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、フッ酸、クロム酸のような無機酸やスルファミン酸、シュウ酸、酒石酸、クエン酸、ギ酸、乳酸、グリコール酸、酢酸、グルコン酸、コハク酸、リンゴ酸のような有機酸があり、これらを主成分とし適宜添加剤を加えればよい。また、アルカリ類としては水酸化ナトリウムなどの水酸化物、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウムなどの炭酸塩物、第2リン酸ナトリウム、第3リン酸ナトリウムなどのリン酸塩物、ピロ・リン酸ナトリウム、トリポリ・リン酸ナトリウム、テトラポリ・リン酸ナトリウムなどの重合リン酸塩、オルソ・珪酸ナトリウム、メタ・珪酸ナトリウムなどの珪酸塩がある。ナトリウム塩を示した

が、これらのカリウム塩、アンモニア塩も有効である。これらを主成分とし適宜添加剤を加えればよい。

アルミニウム表面に形成する耐酸性皮膜TRとしては、リン酸塩系、クロム酸系、フッ化物系の皮膜が挙げられる。リン酸塩系としては、リン酸亜鉛、リン酸鉄、リン酸マンガン、リン酸カルシウム、リン酸クロム、リン酸チタン、リン酸錫、リン酸シリカ等であり、クロム酸系としては、クロム酸クロム、リン酸クロム、クロム酸シリカ等であり、フッ化物系としては、フッ化チタン、フッ化亜鉛等である。

また、接着性向上処理（以下、カップリング処理）としては、アルミニウム表面のカップリング処理および／または粗面化が挙げられる。前記カップリング処理として利用できるものとしては、シラン系カップリング剤、有機チタン系、有機アルミ系の各カップリング剤が利用できる。

有機チタン系カップリング剤としては、テトラアルコキシチタン、チタンアシレート、チタンキレート等、また、有機アルミ系カップリング剤としては、トリアルコキシアリウム、アルミニウムキレート、アルミニウムアシレート等が利用できる。

接着性向上処理として、アルミニウム表面の粗面化も効果を示す。すなわち、アルミニウム表面に存在する酸化アルミニウム（化学式： Al_2O_3 ）の除去と表面粗度を大きくし、表面積の増加、およびアンカー効果を発現させ接着性の向上を目的としアルミニウム表面をエッチング、酸またはアルカリで洗浄する。

さらに、耐酸性を向上させる目的で、バリア層12の最内層14側表面を硫酸、シュウ酸、クロム酸、リン酸等を用い、陽極処理後、封孔処理をしてもよい。

また、バリア層12の最内層14側の表面、または前記耐酸性皮膜TRの形成表面、または内部には、酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化亜鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジンククロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛などを添加することでさらに耐酸性、耐有機溶剤性をさらに向上させることができる。

特に、酸化珪素、炭酸カルシウム、ジンククロメート、クロム酸バリウムカリ

ウム、クロム酸バリウム亜鉛などは電解液と水分との反応で発生するフッ化水素（化学式：HF）と化学反応を起こしフッ化水素を吸収、吸着する効果があり、各層、特にバリア層（アルミニウム）に対するフッ化水素の腐食を防止する効果がある。

次に、本発明の積層体 10 の形成において、特に前記バリア層 12 の最内層 14 側に形成する耐酸性皮膜、接着性向上処理、腐食性物質の吸収、吸着層などの方法について、具体的な方法について説明する。これらの皮膜の形成、または処理等は単独で実施してもよいが、2つ以上の方法を併用してもよい。

前記バリア層 12 の最内層 14 側表面を脱脂、または表面酸化物を除去したものをを用い、該表面に酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジンククロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛の少なくとも一つを含有する層（以下、腐食性物質吸収層）を形成してもよい。

前記バリア層 12 の最内層 14 側表面を脱脂、または表面酸化物を除去したものをを用い、該表面に、前記耐酸性皮膜を形成し、さらに、腐食性物質吸収層を形成してもよい。

前記バリア層 12 の最内層 14 側表面を脱脂、または表面酸化物の除去したものをを用い、該表面に、前記耐酸性皮膜を形成し、該皮膜の内部に酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジンククロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛の少なくとも一つを含有させてもよい。

前記バリア層 12 の最内層 14 側表面に、耐酸性が形成され、かつ、前記耐酸性皮膜の形成表面に、腐食性物質吸収層を形成してもよい。

前記バリア層 12 の最内層 14 側表面に、耐酸性皮膜が形成され、かつ、該耐酸性皮膜の内部に、酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジンククロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛の少なくとも一つを含有させてもよい。

前記バリア層 12 の最内層 14 表面に、シラン系カップリング物質、有機チタ

ン系カップリング物質、有機アルミ系カップリング物質の少なくともひとつを含み、かつ、酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジंकクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛の少なくともひとつを含み、かつ、酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジंकクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛の少なくともひとつを含有する層を形成してもよい。

前記バリア層 1 2 の最内層 1 4 表面に、前記耐酸性皮膜を形成し、さらに、シラン系カップリング物質、有機チタン系カップリング物質、有機アルミ系カップリング物質の少なくともひとつを含み、かつ、酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジंकクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛の少なくともひとつを含み、かつ、酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジंकクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛の少なくともひとつを含有する層を形成してもよい。

前記バリア層 1 2 の最内層 1 4 表面に、前記耐酸性皮膜を形成し、該皮膜の内部に、シラン系カップリング物質、有機チタン系カップリング物質、有機アルミ系カップリング物質の少なくともひとつを含み、かつ、酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジंकクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛の少なくともひとつを含み、かつ、酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジंकクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛の少なくともひとつを含有させてもよい。

前記バリア層 1 2 の最内層 1 4 側表面を脱脂、または表面酸化物を除去したものを、該表面に、腐食性物質吸収層を形成し、さらに、耐酸性皮膜を形成してもよい。

前記バリア層 1 2 の最内層 1 4 側表面を脱脂、または表面酸化物を除去したものを、該表面に、耐酸性皮膜が形成され、該耐酸性皮膜の表面に、腐食性物質吸収層を形成してもよい。

前記バリア層 1 2 の最内層 1 4 側表面を脱脂、または表面酸化物の除去したものを用い、該表面に、耐酸性皮膜が形成され、該耐酸性皮膜の内部に、酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジंकクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛の少なくとも一つを含有させてもよい。

前記バリア層 1 2 の最内層 1 4 側表面を脱脂、または表面酸化物を除去したものを用い、前記バリア層 1 2 の最内層 1 4 側表面に、カップリング処理層、さらに、腐食性物質吸収層を形成してもよい。

前記バリア層 1 2 の最内層 1 4 側表面を脱脂、または表面酸化物を除去したものを用い、前記バリア層の最内層側表面に、前記耐酸性皮膜の表面に、カップリング処理層、さらに、腐食性物質吸収層を形成してもよい。

前記バリア層 1 2 の最内層 1 4 側表面を脱脂、または表面酸化物を除去したものを用い、前記バリア層 1 2 の最内層 1 4 側表面に、前記耐酸性皮膜、さらに、腐食性物質吸収層を形成してもよい。

前記バリア層 1 2 の最内層 1 4 側表面に、耐酸性皮膜が形成され、前記耐酸性皮膜の形成表面にシラン系カップリング物質、有機チタン系カップリング物質、有機アルミ系カップリング物質を含み、かつ、酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジंकクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛の少なくとも一つを含有する層を形成してもよい。

前記バリア層 1 2 の最内層 1 4 側表面に、耐酸性皮膜が形成され、前記耐酸性皮膜の内部にシラン系カップリング物質、有機チタン系カップリング物質、有機アルミ系カップリング物質を含み、かつ、酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジंकクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛の少なくとも一つを含有する層を形成してもよい。

前記バリア層 1 2 の最内層 1 4 側表面を脱脂、または表面酸化物の除去したものを用い、該表面に、耐酸性皮膜が形成され、さらにシランカップリング物質、有機チタン系カップリング物質、有機アルミ系カップリング物質の少なくとも一

つ、さらに、酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジंकクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛の少なくとも一つを含有する層を形成してもよい。

前記バリア層 1 2 の最内層 1 4 側表面を脱脂、または表面酸化物の除去したものを用い、該表面に、リン酸塩系皮膜、クロム酸塩系皮膜、フッ化物系皮膜、トリアジンチオール化合物の少なくとも一つを含み、さらにシラン系カップリング物質、有機チタン系カップリング物質、有機アルミ系カップリング物質の少なくとも一つ、さらに、酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジंकクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛の少なくとも一つを含有する層を形成してもよい。

本発明の保護層 1 5 は、バリア層の腐食防止、溶剤による接着性の劣化防止などのために設けられる樹脂からなる層であって、前記バリア層 1 2 の最内層 1 4 側に設けるが、該保護層 1 5 には、前記耐酸性改質剤または／および前記カップリング剤等を添加してもよい。

前記保護層 1 5 を形成する樹脂としては、エポキシ系、フェノール系、メラミン系、アルキッド系、ポリイミド系、不飽和ポリエステル系、ポリウレタン系、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系、ポリエステルテレフタレート共重合体、ポリブチレンテレフタレート共重合体などの共重合体ポリエステル系、金属イオン架橋ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体系、エチレンとアクリル酸およびメタクリル酸との共重合体系、ポリエーテルウレタン系等の樹脂、およびこれらの変性物の少なくともひとつを 30% 以上含む樹脂等を用いることができる。

また、これらの保護層 1 5 には、前記のようにリン酸塩系皮膜形成物質（リン酸亜鉛系、リン酸鉄系、リン酸マンガン系、リン酸カルシウム系、リン酸クロム系、クロム酸シリカ系）やフッ化物系被膜形成物質（フッ化チタン系、フッ化亜鉛系）やアルミ箔表面の接着性向上物質（カップリング剤：シランカップリング剤、有機チタン系カップリング剤、有機アルミ系カップリング剤）を含有させることもできる。

また、適宜、酸化珪素、炭酸カリシウム、亜鉛、鉛丹、亜鉛化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジंकクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛などを添加することも耐薬品性、耐有機溶剤性をさらに向上させる。特に、酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜鉛化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジंकクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛などは電解液と水分の反応で発生するフッ化水素（化学式：HF）と化学反応を起こしフッ化水素を吸収、吸着する効果があり、各層、特にバリア層（アルミニウム）に対するフッ化水素の腐食を防止する効果がある。

また、本発明における積層体10のバリア層12の最内層14側処理は、前述のように各表面処理を複合して用いることもできる。例えば、

- (1) アルミニウム／表面の粗面化／耐酸性皮膜の形成
- (2) アルミニウム／表面の粗面化／カップリング処理
- (3) アルミニウム／表面の粗面化／保護層の形成
- (4) アルミニウム／耐酸性改質皮膜の形成／保護層の形成
- (5) アルミニウム／耐酸性皮膜の形成／カップリング処理
- (6) アルミニウム／表面の粗面化／耐酸性皮膜の形成／保護層の形成
- (7) アルミニウム／表面の粗面化／耐酸性皮膜の形成／カップリング処理

本発明においては、さらに、前記耐酸性改質剤または／および前記カップリング剤を含有する各種樹脂層に加えて、前記耐酸性改質剤または／および前記カップリング剤を含有しない、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、オレフィン樹脂不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン樹脂からなる第2保護層15aを形成してもよい。

この場合の第2保護層15aの形成方法としては、例えば、

- (1) アルミニウム／耐酸性改質皮膜の形成／第2保護層の形成
- (2) アルミニウム／カップリング処理／第2保護層の形成
- (3) アルミニウム／表面の粗面化／第2保護層の形成
- (4) アルミニウム／表面の粗面化／保護層の形成／第2保護層の形成
- (5) アルミニウム／表面の粗面化／耐酸性皮膜の形成／第2保護層の形成

- (6) アルミニウム／表面の粗面化／カップリング処理／第2保護層の形成
 - (7) アルミニウム／耐酸性改質の形成／保護層の形成／第2保護層の形成
 - (8) アルミニウム／耐酸性皮膜の形成／カップリング処理／第2保護層の形成
 - (9) アルミニウム／表面の粗面化／耐酸性改質皮膜の形成／保護層の形成／第2保護層の形成
 - (10) アルミニウム／表面の粗面化／耐酸性皮膜の形成／カップリング処理／第2保護層の形成
- の表面処理とすることができる。

また、これらのアルミニウム層の最内層側内面の耐酸性皮膜、保護層、カップリング処理層、第2保護層には、リン酸円系皮膜形成物質（リン酸亜鉛系、リン酸鉄系、リン酸マンガン系、リン酸カルシウム系、リン酸クロム系、クロム酸シリカ系）やクロム酸系皮膜形成物質（クロム酸クロム、リン酸クロム系、クロム酸シリカ系）やフッ化物系皮膜形成物質（フッ化チタン系、フッ化亜鉛系）や各層の接着性向上物質（カップリング剤：シラン系カップリング剤、有機チタン系カップリング剤、有機アルミ系カップリング剤）を含有させることもできる。また、適宜、酸化珪素、炭酸カリシウム、亜鉛、鉛丹、亜鉛化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジंकクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛などを添加することも耐薬品性、耐有機溶剤性をさらに向上させる。特に、酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜鉛化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジंकクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛などは電解液と水分の反応で発生するフッ化水素（化学式：HF）と化学反応を起こしフッ化水素を吸収、吸着する効果があり、各層、特にバリア層（アルミニウム）に対するフッ化水素の腐食を防止する効果がある。

本発明においては、バリア層12または前記保護層15と最内層14との間に中間層13を設けてもよい。中間層13を設けることによって、前記バリア層12の保護と、製袋の際のヒートシールの熱と圧力によってヒートシール層である最内層14が薄くなり、電極3とアルミニウム（バリア層12）とが接触（短絡発生）することを防止することができる。また、中間層13は電池の環境適性

(耐熱性、耐寒性)を安定化するために積層するが、厚さ10 μm 以上、融点は80℃以上であって、好ましくは12から25 μm のポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、フッ素系樹脂または、これらの変性物および混合物から形成される少なくとも1層含むものとする。

前記ポリエステル樹脂としては、

- (1) ポリエチレンテレフタレート
- (2) ポリブチレンテレフタレート
- (3) ポリエチレンナフタレート
- (4) ポリブチレンナフタレート
- (5) ポリカーボネート

およびこれらの共重合体または変性物が挙げられる。

また、前記ポリオレフィン系樹脂としては、

ポリプロピレン、

エチレンプロピレン共重合体、

低密度ポリエチレン、

中密度ポリエチレン、

高密度ポリエチレン、

線状低密度ポリエチレン、

シングルサイト系触媒を用いて重合したエチレン- α -オレフィン系共重合体、

金属イオン含有ポリエチレン、

エチレンとメタクリル酸またはアクリル酸誘導体の共重合物、

ポリブテン、

不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、

不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、

不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン

およびこれらの変性物が挙げられる。

また、前記フッ素系樹脂としては、

テトラフルオロエチレン、

トリフルオロエチレン、

ポリフッ化ビニリデン、

ポリフッ化ビニル、

エチレンテトラフルオロエチレン、

ポリクロロトリフルオロエチレン、

エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体、

テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体

等が挙げられる。

これらの樹脂は延伸又は未延伸の状態のどちらでも用いることができる。

また、中間層 1 3 は単層のみでなく、多層化して第 1 中間層 1 3 a と第 2 中間層 1 3 b とから構成してもよい。中間層 1 3 を多層化する場合は、その形成を共押出し法によって積層してもよく、また、各層をドライラミネーション法を用いて積層してもよい。さらに、押出しラミネーション法を用いて積層してもよい。例えば、中間層 1 3 を共押出し法により多層化する場合は、以下に示すような 2 層以上の層構成からなり、各層の厚さが 10 から 100 μm 、好ましくは 15 から 25 μm である。

本発明におけるリチウム電池用包装材料の最内層 1 4 は、最内層 1 4 同士がヒートシール性を有するとともに、図 4 (e) に示すように、電極 3 である金属に対してもヒートシール性を示し、かつ、内容物により変質、劣化しない材質を検討した結果、厚さ 10 μm 以上、好ましくは 50 ~ 100 μm であって、融点 80 $^{\circ}\text{C}$ 以上、ピカット軟化点が 70 $^{\circ}\text{C}$ 以上の不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテンなどの不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系樹脂、金属イオン架橋ポリエチレン、エチレンまたはプロピレンとアクリル酸誘導体、またはメタクリル酸誘導体との共重合体およびこれらの変性物の少なくとも一つを含むものが良好な結果を示した。

最内層 1 4 には、金属接着性を持たないポリオレフィン系樹脂 1 4' を用いることもできるが、この場合には、電極 3 と最内層 1 4 との間に前記不飽和カルボ

ン酸グラフトグラフトポリオレフィン、金属イオン架橋ポリエチレン、エチレンまたはプロピレンとアクリル酸誘導体、またはメタクリル酸誘導体との共重合体物から形成される熱接着性タブ材（厚さ $15\mu\text{m}$ 以上）16を用いることによって、タブと外装体とが完全に接着され、密封することができる。具体的には、図4（b）に示すように、電極の熱接着部に電極より巾の広い熱密着性タブ材16を載置し、外装体に挿入して熱接着して密封する。図4（d）は、この場合の熱接着後の X_4-X_4 断面を模式的に示したものである（但し、最外層、バリア層、中間層は1層として示している）。また、図4（c）は、電極3の電極の熱接着部に熱接着性タブ材16を巻き付けて外装体に挿入して熱接着して密封した例であり、図4（e）は、この場合の熱接着後の X_4-X_4 断面を図4（d）と同じように模式的に示したものである。

なお、本発明の積層体における最内層14は、前記の樹脂から成る単層でもよいし、また、前記樹脂を含む2層以上の複層としてもよい。

前記不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系樹脂は、電極3との接着性、耐熱性、耐寒性、加工適性（パウチ化、エンボス成形性）のいずれにも適している。最内層14の厚さが $20\mu\text{m}$ 未満では、電極3をヒートシールした時、その端部部分に隙間ができたバリア性がなくなる。また、最内層14の厚さが $100\mu\text{m}$ を超えても、ヒートシール強度は変わらず、積層体10としての厚さが増して、本発明の課題である省スペースに逆行する。

また、融点、ピカット軟化点が低い場合、耐熱性、耐寒性がなくなりフィルム同士および電極3との接着強度が低下し破袋する。また、前記各種の不飽和カルボン酸グラフトポリマーは、それぞれ単体で用いてもよいが、ブレンドをすることでもその性質は満足される。

本発明の積層体10の前記の各層には、適宜、製膜性、積層化加工、最終製品2次加工（エンボス成形、パウチ化）適性を向上、安定化する目的のために、コロナ処理、ブラスト処理、酸化処理、オゾン処理等の表面活性化処理してもよい。

本発明の積層体の最外層11、バリア層12、中間層13、最内層14の各層の形成または各層間の積層方法等は、具体的にはTダイ法、インフレーション法、

共押出し法等を用いて製膜することができ、必要に応じて、コーティング、蒸着、紫外線硬化、電子線硬化等の方法によって2次膜を形成してもよい。

また、貼り合わせは、ドライラミネーション、押出しラミネーション、共押出しラミネーション、サーマルラミネーション（熱ラミネーション）等の方法により積層し得る。

前記、ドライラミネーションをする際には、ポリエステル系、ポリエチレンイミン系、ポリエーテル系、シアノアクリレーシ系、ウレタン系、有機チタン系、ポリエーテルウレタン系、エポキシ系、ポリエステルウレタン系、イミド系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、シリコーン系の各種接着剤DLを用いることができる。

また、これらの接着層には適宜、酸化珪素、炭酸カリシウム、亜鉛、鉛丹、亜鉛化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジंकクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛の少なくとも一つを含有することを特徴とした鉛丹、亜鉛化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジंकクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛などを添加することも耐薬品性、耐有機溶剤性をさらに向上させる。特に、酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜鉛化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジंकクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛などは電解液と水分との反応で発生するフッ化水素（化学式：HF）と化学反応を起こしフッ化水素を吸収、吸着する効果があり、各層、特にバリア層（アルミニウム）に対するフッ化水素の腐食を防止する効果がある。

また、前記押出しラミネーションをする場合、接着する各層間の接着力を安定化する接着促進化方法としてポリエステル系、ポリエーテル系、ウレタン系、ポリエーテルウレタン系、ポリエステルウレタン系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、ポリエチレンイミン系、シアノアクリレート系、有機チタン化合物系、エポキシ系、イミド系、シリコーン系およびこれらの変性物、または混合物等の樹脂を1 μ m程度塗工したり、オゾン処理等による表面活性処理を行うことができる。

また、前記共押出しラミネーション或いは熱ラミネーションをする際の樹脂と

して不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィンを用いることによって、接着性ととも耐内容物性も向上する。

(実施例)

以上に説明した本発明の積層体の層構成の実施例を、パウチタイプ、エンボスタイプとして具体的に示す。

なお、前記実施例においてドライラミネートに用いた接着剤、ドライラミネート層DLを構成する成分は次の通りであった。

最外層とバリア層との間のドライラミネート層DL： ポリエーテルを主成分とした接着剤、タケラックA-969V/A-5（武田薬品工業株式会社製 商品名）

バリア層と中間層との間のドライラミネート層DL： 成分構成は、主剤としては、ポリエステルポリウレタン樹脂がセバシン酸、テレフタル酸からなるカルボン酸とエチレングリコール、ヘキサンジオールからなるグリコール、イソシアネート（IPDI）およびビスフェノールAからなるエポキシ樹脂からなり、また、硬化剤としては、トリメチロールプロパン、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、1, 3-ブタンジオールからなるグリコール、イソシアネート（TDI）、他（TDA）からなるものを用いた。

また、下記の略号等は次の通りである。

バリア層の表面処理に関する略号は

Tr-w： 脱脂、または酸化物の除去（条件は55℃、1N NaOH中で1分間アルカリ脱脂後、3.5%硝酸を用い酸洗浄）

Tr-Cou： カップリング処理

Tr-Ac： リン酸塩処理

Tr-POa： 不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィンをコーティングし焼き付け

Tr-Co-Ac-cr： 炭酸カルシウム添加リン酸クロム酸処理

その他の略号はつぎの通りである。

PET： ポリエステル、Ny： ナイロン、AL： アルミニウム、PPa： 不飽

和カルボン酸グラフトポリプロピレン、P E a : 不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、P - E P : エポキシ樹脂による保護層、R A M - P P : ランダム重合されたポリプロピレン、H O M O : ホモタイプ重合されたポリプロピレン

パウチ仕様としては、

〔実施例 1〕

アルミニウム (20 μ m) を脱脂、酸化物を除去した後、二軸延伸ポリエステルフィルム (12 μ m) と接着剤 D L - 1 を用いてドライラミネーション法により貼り合わせてラミネート A とし、前記ラミネート A のアルミニウム面に接着剤 D L - 2 を用いて二軸延伸ポリエステルフィルム (12 μ m)、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン (50 μ m) とをドライラミネーション法により順次貼り合わせて積層体 (1) を得た。

積層体 (1) P E T (12) / D L - 1 / A L (20) T r - W / D L - 2 / P E T (12) / D L - 2 / P P a (50)

〔実施例 2〕

アルミニウム (20 μ m) を脱脂、酸化物除去後、リン酸塩処理により耐酸化処理膜を形成し、次いでカップリング層を形成後、二軸延伸ポリエステルフィルム (12 μ m) と前記アルミニウムのカップリング層形成面とを接着剤 D L - 1 を用いてラミネート A とし、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン (20 μ m) と二軸延伸ポリエステルフィルム (12 μ m)、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン (50 μ m) とを接着剤 D L - 1 を用いてドライラミネーション法により積層してラミネート B とし、前記等に A のアルミニウム面とラミネート B の不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン (20 μ m) とを温度 220℃、圧力 0.3 M p a、ライン速度 20 メートル/分の条件により熱ラミネーション法により貼り合わせて積層体 (2) を得た。

積層体 (2) P E T (12) / D L - 1 / A L (20) T r - A c / T r - C o u / T L / P P a (20) / D L - 2 / P E T (12) / D L - 2 / P P a (50)

〔実施例 3〕

アルミニウム（20 μm ）を脱脂、酸化物を除去後、クロム酸塩により耐酸性皮膜を形成後、前記アルミニウムの片面に、二軸延伸ポリエステルフィルム（12 μm ）と接着剤DL-1を用いてドライラミネーション法により貼り合わせてラミネートAとし、前記ラミネートAのアルミニウムの別の面に、エポキシ樹脂による保護層を形成し、別に、共押出し法によりランダムタイプポリプロピレンとホモタイプポリプロピレンとの共押出しフィルムを製膜し、前記ラミネートAの前記アルキッドの保護層の面と、前記共押出しフィルムのランダムタイプポリプロピレン面とを接着剤DL-2を用いてドライラミネーション法により貼り合わせて積層体（3）を得た。

積層体（3） PET（12）／DL-1／AL（20）Tr-Cr／P-E
P／DL-2／RAM-PP（5）／HOMO-PP（25）

また、エンボス仕様としては、

〔実施例 4〕

アルミニウム（50 μm ）を脱脂、酸化物を除去後、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィンをコーティングし焼き付け処理層を形成後（アルミニウムの両面に形成）、前記アルミニウムの片面に、二軸延伸ポリエステルフィルム（12 μm ）、二軸延伸ポリエステルフィルム（52 μm ）、前記アルミニウム（50 μm ）とを接着剤DL-1を用いてドライラミネーション法により順次貼り合わせてラミネートAとし、前記ラミネートAのアルミニウムの反対面に、ポリエステルフィルム（16 μm ）、不飽和カルボン酸グラフトポリエチレンフィルム（50 μm ）を接着剤DL-2を用いてドライラミネーション法により順次貼り合わせて積層体（4）を得た。

積層体（4） PET（12）／DL-1／Ny（15）／DL-1／AL
（50）Tr-POa／DL-2／PET（16）／DL-2／PEa（50）

〔実施例 5〕

アルミニウム（50 μm ）を脱脂、酸化物を除去後、最内層面側にリン酸塩処理により耐酸性皮膜を形成した後、さらに前記耐酸性皮膜の上面に不飽和カルボ

ン酸グラフトポリエチレン (5 μm) をコーティング法により形成した。前記アルミニウムのもう片面側と二軸延伸ナイロンフィルム (15 μm) と二軸延伸ポリエステルフィルム (12 μm) とを接着剤DL-1を用いてドライラミネーション法により積層しラミネートAとし、二軸延伸共重合ポリエステルフィルム (16 μm) と不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン (50 μm) とを接着剤DL-2を用いてドライラミネーション法により積層しラミネートBとし、前記ラミネートAのアルミニウム面とラミネートBの二軸延伸共重合ポリエステルフィルム (16 μm) 面をエクストルージョンコーティング法 (EC法) によりポリエチレン (20 μm) を押し出し、貼り合わせて積層体 (5) を得た。

積層体 (5) PET (12) /DL-1/Ny (15) /DL-1/AL (50) Tr-PAc/PEa (5) /PE (20) /PET (16) /DL-2/PEa (50)

〔実施例6〕

アルミニウム (50 μm) を脱脂、酸化物を除去後、炭酸カルシウム添加リン酸クロム酸処理により耐酸性被膜を形成し、その一方の面に、二軸延伸ポリエステルフィルム (12 μm)、二軸延伸ナイロンフィルム (15 μm)、前記アルミニウム (50 μm) とを接着剤DL-1を用いてドライラミネーション法により順次貼り合わせてラミネートAとし、別に、共押し出し法によりランダムタイプポリプロピレンとホモタイプポリプロピレンとの共押し出しフィルムを製膜し、前記ラミネートAのアルミニウム面と、前記共押し出しフィルムのランダムタイプポリプロピレン面とを接着剤DL-2を用いてドライラミネーション法により貼り合わせて積層体 (6) を得た。

積層体 (6) PET (12) /DL-1/Ny (15) /DL-1/AL (50) Tr-Co-PAc-cr/DL-2/RAM-PP (5) //HOMO-PP (25)

前記積層体 (1) ~ (6) を用いて、リチウム電池用包装材料として、リチウム電池本体を密封し、各種のテストを実施したが、リチウム電池外装体として求められている性能を充たす積層体であった。

本発明の積層体およびそれを用いたリチウム電池用包装材料によって、リチウム電池の成分であるリチウム塩と水分との反応によって生成するフッ化水素酸によるバリウム層の最内層面側での腐食、ラミネートの剥離などの問題を解消する効果があった。また、リチウム電池用包装材料としてバリア性に優れ、該バリア性を長期に維持し得ることができ、耐熱性、耐寒性、耐内容物性等に優れた包装材料とすることができた。

第4の実施の形態

次に本発明の第4の実施の形態について説明する。第4の実施の形態は図7乃至図9に示す第2の実施の形態において、積層体10の構成が異なるのみであり、他は第2の実施の形態と略同一である。

第4の実施の形態において、図7乃至図9により説明する。第4の実施の形態において、第2の実施の形態と同一部分には同一符号を付して詳細な説明は省略する。

図7(a)～(e)に示すように、バリア層12は、外部からリチウム電池1の内部に特に水蒸気が浸入することを防止するための層で、バリア層単体のピンホール、及び加工適性（パウチ化、エンボス成形性）を安定化し、かつ耐ピンホールをもたせるために厚さ15 μ m以上のアルミニウム、ニッケルなどの金属、又は、無機化合物、例えば酸化珪素、アルミナ等が挙げられるが、バリア層として好ましくは20～80 μ mの軟質アルミニウムとする。

ピンホールの発生をさらに改善し、リチウム電池の外装体のタイプを成形タイプとする際、成形部におけるクラック等の発生のないものとするために、本発明者は鋭意研究の結果、バリア層として用いるアルミニウム箔の材質が、鉄含有量が0.3～9.0%とすることによって、鉄を含有しないアルミニウム箔と比較して、アルミニウムの展延性がよく、積層体として折り曲げによるピンホールの発生がすくなくなり、かつ前記エンボスタイプの外装体のための成形時の側壁部の形成も容易にできることを見いだした。前記鉄含有量が0.3%未満の場合は、ピンホールの発生の防止、成形性の改善等の硬化が認められず、また、前記アル

ミニウム箔の鉄含有量が9.0%を超える場合は、アルミニウム箔として柔軟性が阻害され、積層体として製袋性が悪くなる。

一方、包装材料としてのアルミニウムは、バリア性を有する材料として、他の材料と積層されて用いられることが多いがアルミニウムは金属の中でも比較的有機溶剤、酸、アルカリなどに腐食されやすい。例えば、リチウム電池の多くは、リチウム電池本体に活物質やポリマー電解質の中に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、アセトンなどの有機溶剤を含む。また、ポリマー電解質のリチウム塩は水と反応し強酸であるフッ化水素(HF)を発生させる。このような有機溶剤、酸等によりアルミニウム表面が腐食されると、最内層或いは中間層等との接着力が弱まり、デラミネーションを起こし包装材としての機能がなくなる。

そこで、本発明者は種々の実験等により、図7(b)に示すように、アルミニウム表面に耐溶剤性、耐酸性を持つ樹脂層を形成することにより、アルミニウム表面の腐食等を防止できることを見出した。そして、前記樹脂層(以下、保護層15と記載する)は、意外にも、アルミニウム表面を包含するばかりでなく、中間層13との接着性を兼ね備えていることが確認された。

本発明において、アルミニウム表面に設ける保護層15に用いる物質としては、具体的には、エポキシ系(EP)、フェノール系(FU)、メラミン系(M)、アルキッド系(AK)、ポリイミド(PI)、不飽和ポリエステル系(U-PET)、ポリウレタン系(PU)、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系(POa)、ポリエチレンテレフタレート共重合体やポリブチレンテレフタレート共重合体などの共重合ポリエステル系(Co-PET)、アイオノマー(Io)、エチレン・酢酸ビニル共重合体系(EVA)、エチレンとアクリル酸およびメタクリル酸との共重合体系(FMA)、ポリエーテルウレタン系(PeU)等の樹脂、およびこれらの変性物の少なくとも一つを30%以上含む樹脂層を少なくとも一層含むものであればよい。

前記保護層15についてさらに説明する。

例えば、リチウム電池用包装材料として、次のような構成

PET (12) <D_s> AL (20) /H/ <D_s> PP (100)
 〔略号 PET: ポリエステルフィルム、D_s: ポリエステルウレタン系の接着剤によるドライラミネーション、AL: アルミニウム箔、H: 保護層、PP: ポリプロピレン、略号の後の数字は、層の厚み、μm〕

において、AL面に本発明の保護層Hを次に示すような、単層、多層、ブレンド層等とすることができる。

但し、以下、保護層に関する物質名は略号で記載するが、層形成法等に関する略号として、例えば、多層は「/」で、ブレンドは「+」で示し、熱ラミネーション法は「<TL>」、押出法は「<EC>」で記載する。

保護層15を単層で設ける場合の物質としては、前記保護層15が、EP、FU、M、PI、AK、U-PET、PU、PEU、PeU、POa等であり、また、多層による保護層としては次のような構成が挙げられる。

EMA/<EC>EMA
 Io<EC>Io
 EVA<EC>EVA
 POa<TL>
 EP/POa<EC>
 EP/EAM/<EC>EMA
 PI/Co-PET
 U-PET/Io
 PU/EVA<EC>EVA
 POa/EP/POa<EC>

等を挙げることができる。

保護層15をブレンド樹脂とする場合の例としては、

EP+M
 EP+FU
 EP+Co-PET
 EP+POa<TL>

EP+M+Co-PET

PU+Co-PET

EP+M+FU

等を挙げることができる。以下に、本発明の樹脂組成物により形成される樹脂組成物の例を示す。

保護層15をブレンド層を含む多層とする場合の例としては、

EP+M/POa<TL>

EP+Co-PET/EAM<EC>

EP+Co-PET/EAM

EP+Co-PET/POa<EC>

EP+FU/PU+Cp-PET

等を挙げることができる。

さらに、前記樹脂と層形成に用いる接着剤とをブレンドして保護層15としてもよく、その場合には、

EP+PEU

EP+PaU

EP+M+PEU

POa+PEU

等を例示することができる。

さらに、バリア層12と保護層15との密着性を上げるために、シランカップリング系樹脂層27をプライマーとしてバリア層12と保護層15との間に形成しても良い(図7(b)参照)。

本発明における保護層15の形成は、バリア層12にグラビア法、グラビアリバス、ブレード法、キスタッチ法等のロールコートにより形成する方法の他に、バリア層12の面に保護層15をTダイ法による押出しコートしたり、保護層15をインフレーション、Tダイ、共押出し法によるフィルム化の後、バリア層に熱接着する方法がある。前記、ロールコートによる方法においては、紫外線硬化、電子線硬化などの手法を用いてもよく、必要に応じて150～250℃で焼き付け加工を施すこともできるが、その場合、単層毎に焼き付けるのではなく、多層

化後焼き付けして層間強度を上げることできる。

保護層 15 の形成法としては、バリア層 12 の最内層側表面に $0.5\ \mu\text{m}$ から $10\ \mu\text{m}$ 、好ましくは 1 から $30\ \mu\text{m}$ のエポキシ樹脂、ポリイミド系樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルギッド樹脂、フェノール樹脂、熱硬化性アクリル樹脂、ポリアミド系樹脂、フッ素樹脂、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系共重合体、ポリブチレンテレフタレート系共重合体、ポリエステルとエチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエステルとポリスチレンの共重合体、アイオノマー、エチレンとアクリル酸およびメタクリル酸誘導体との共重合体の少なくとも一つを 30% 以上含む樹脂を押出し法により被膜を形成しても良いし、また、上記物質の液状物（例えばディスパージョン）をコーティングした後、 200°C 、 10 秒以上の加熱処理を施すことにより保護層 15 としてもよい。

該保護層 15 と中間層 13、又は、保護層 15 と最内層 14 との間をドライラミネート層 26 を介在させてドライラミネーションにより接着してもよい。この場合、積層層としては、厚さ $1\ \mu\text{m}$ から $10\ \mu\text{m}$ のポリエーテルウレタン系、ポリエステルウレタン系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、ポリエチレンイミン系、シアノアクリレート系、有機チタン化合物系、エポキシ系、イミド系、シリコン系樹脂等を用いて積層してもよい。

また、前記保護層 15 と中間層 13、又は、保護層 15 と最内層 14 との間を $1\ \mu\text{m}$ から $50\ \mu\text{m}$ の融点 80°C 以上、ピカット軟化点が 70°C 以上の不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、または不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテンを含む樹脂層からなる上記構成の包装材料を介在させて熱ラミネーションする。この方法により、バリア層 12（正確には保護層と中間層との接着力が向上し、さらに耐熱性、耐寒性、2 次加工でのラミネーション防止となる。

以上に述べた保護層 15 の形成において、前述の各方法を単独で利用してもよいし、複数の方法を組み合わせて利用してもよい。

バリア層 12 と保護層 15 との間に、シランカップリング層を形成し、バリア層 12 と保護層 15 との密着力を上げることできる。

本発明にかかるリチウム電池用包装材料の積層体のバリア層 1 2 と最内層 1 4 との間に中間層 1 3 を設けてもよい。中間層 1 3 は、前記バリア層 1 2 の保護と、製袋の際のヒートシールの熱と圧力によってヒートシール層である最内層 1 4 が薄くなり、電極とアルミニウム箔とが接触することを防止することができる。また電池の環境適性（耐熱性、耐寒性）を安定するために中間層 1 3 を積層するが、厚さ 10 μ m 以上、融点は 80 $^{\circ}$ C 以上であって、好ましくは、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、フッ素系樹脂、または、これらの変性物および混合物から形成される少なくとも 1 層含むものとする。中間層 1 3 用の前記ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリカーボネートおよびこれらの共重合体または変性物が挙げられる。また、中間層 1 3 用の前記ポリオレフィン系樹脂としては、ポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、シングルサイト系触媒を用いて重合したエチレン- α -オレフィン共重合体、金属イオン含有ポリエチレン、エチレンとメタクリル酸またはアクリル酸誘導体の共重合体、ポリブテン、不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテンおよびこれらの変性物が挙げられる。また、前記フッ素系樹脂としては、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、エチレンテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、エチレンクロロフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等が挙げられる。これらの樹脂は延伸又は未延伸の状態のどちらでも用いることができる。

リチウム電池の成形タイプの外装体の形成においては、中間層 1 3 又は最外層 1 1 に用いるポリエステル樹脂が成形を難しくすることがあるが、前記ポリエステル系樹脂をポリスチレンテレフタレート共重合体、ポリブチレンテレフタレート共重合体とすることによって、リチウム電池の成形タイプの外装体の形成が容易となる。

本発明におけるリチウム電池用包装材料の積層体 10 に中間層 13 を設ける場合、該中間層 13 は 2 層、または、3 層以上の層構成としてもよく、その場合、各層の厚さは 10 から 100 μm 、好ましくは 15 から 25 μm とする。

例えば、中間層 13 を 2 層とする場合には、次のような、構成が挙げられる。

- (1) 不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン/HDPE
- (2) 不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン/PP (融点 120℃以上、好ましくは 135℃以上)
- (3) 不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂/ポリメチルペンテン (融点 120℃以上、好ましくは 135℃以上)、HDPE、PP
- (4) 不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン/不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂 (2 層)
- (5) 不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン/不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂/不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、または不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン (3 層)
- (6) 不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン/不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂/不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン (3 層)
- (7) 不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン/不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂/ポリメチルペンテン/不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂 (4 層)
- (8) 不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン/不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂/ポリメチルペンテン/不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂/不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン (5 層)
- (9) 不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン/不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂/不飽和

カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン（3層）

また、中間層13を接着層を含む3層以上の構成とする場合には、次のような構成が挙げられる。この場合、各層の厚さは10から100 μm 、好ましくは15～25 μm とする。

(1) 不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂／HDPE

(2) 同上／PP（融点120℃以上、好ましくは135℃以上）

(3) 同上／ポリメチルペンテン

(4) 同上／融点135℃以上、ビカット軟化点が110℃以上の不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン

(5) 同上／延伸ポリエチレンテレフタレート

(6) 同上／ポリブチレンテレフタレート

(7) 同上／ポリエチレンナフタレート

(8) 同上／フッ素系樹脂

(9) 不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂のいずれか／HDPE、PP、ポリメチルペンテン、不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂、延伸ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、フッ素系樹脂／不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂のいずれか、等が挙げられ、中間層を多層化する接着層（／で示した部分）がポリエーテルウレタン系、ポリエステルウレタン系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、ポリエチレンイミン系、シアノアクリルレート系、有機チタン化合物系、エポキシ系、イミド系、シリコーン系樹脂で形成することができる。

本発明におけるリチウム電池用包装材料の最内層14は、最内層14同士がヒ

ートシール性を有するとともに、電極 3 である金属に対してもヒートシール性を示し、かつ、内容物により変質、劣化しない材質が好ましい。このようなものとして、厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $50\sim100\text{ }\mu\text{m}$ であって、融点 80°C 以上、ビカット軟化点が 70°C 以上の不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテンなどの不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系樹脂が好ましい。

前記不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系樹脂は、電極 3 との接着性、耐熱性、耐寒性 26 工適性（パウチ化、成形性）のいずれにも適している。

最内層 14 の厚さが $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満では、電極 3 をヒートシールした時、その部分に隙間ができ、水蒸気バリア性がなくなる。また、融点、ビカット軟化点が低い場合、耐熱性、耐寒性がなくなりフィルム同士および電極との接着強度が低下し破袋する。また、最内層 14 の厚さが $10\text{ }\mu\text{m}$ を超えても、ヒートシール強度は変わらず、積層体としての厚さが増して、本発明の課題である省スペースに逆行する。また、前記各種の不飽和カルボン酸グラフトポリマーは、それぞれ単体で用いてもよいが、ブレンドをすることでもその性質は満足される。

最内層 14 としては、前記不飽和カルボン酸グラフトポリマーの他に、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、アイオノマーのいずれかからなること、またはエチレンまたはプロピレンとアクリル酸またはメタクリル酸誘導体との共重合体であってもよい。

本発明において、最内層 14 と水蒸気バリア層 12 との間が、厚さ $10\sim50\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $15\sim25\text{ }\mu\text{m}$ である、不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテンなどの不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン樹脂からなる保護層 15 を設けることが好ましく、前記不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン樹脂を設けることによってリチウム電池用包装材料としての耐熱性、耐寒性が向上する。

また、該不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン樹脂を中間層 13 として、バリア層 12 と最内層 14 との間に押出しラミネーションするか、または、予め

製膜したフィルムにより熱ラミネーションし、または別の中間層 1 3 とバリア層 1 2 との間に押出してサンドイッチラミネーションをしてもよい。またはバリア層 1 2 とドライラミネーションしてもよい。このように不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィンによる接着をすることにより、接着力が強くなり、内容物または内容物と水分との反応により生成する物質に起因する積層体の層間のデラミ防止となる。

本発明のリチウム電池用包装材料を構成する積層体の各層には、適宜、製膜性、積層化加工、最終製品 2 時加工、（成形、パウチ）適性を向上、安定化する目的のために、コロナ処理、ブラスト処理、酸化処理、オゾン処理等の表面活性化、不活性処理などを施し、また、乾燥剤など吸湿・吸水付与物質、酸素・窒素などの基体遮断・吸着付与物質、難燃剤付与物質、カーボン・界面活性剤・無機酸化物等の静電気防止・帯電防止付与物質、導電性、電磁波シールド材付与物質など、無機・有機・金属樹脂には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、滑剤（脂肪酸アミド）、難燃化剤、無機および有機充填剤、染料、顔料等を適宜添加してもよい。の添加、または液状コーティングをしてもよい。

本発明のリチウム電池用包装材料を製造する方法としては、積層する各層はTダイ法、インフレーション法、共押出し法等で製膜し、また、これらの製膜された材料に、コーティング、蒸着等により設けた膜を紫外線硬化、電子線硬化してもよい。そして、積層の方法としては、ドライラミ、押出しラミ、共押出しラミ、サーマルラミ（熱ラミ）等を用いることができる。

（実施例）

本発明のリチウム電池用包装材料について、実施例、比較例として、次のような構成の積層体を作成し、その性能を評価した。なお、実施例、比較例とも、層構成及び加工法等を略号で記載したが、それら略号はそれぞれ次の通りである。また、（ ）内の数字は厚さを μm で示したものである。

略号

{加工法に関する略号}

D : ドライラミネーション、EC : 押出しラミネーション、COEC : 共押出しラミネーション、TL : 熱ラミネーション

{材料に関する略号}

PET : 延伸ポリエステル、ON : 延伸ナイロン、CO-PET : 共重合ポリエステル、AL : アルミニウム箔、POa : 不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン (ポリプロピレン系、ポリエチレン系、ポリメチルペンテン系)、EVA : エチレン・酢酸ビニル共重合体、EAM : エチレンとアクリル酸、メタクリル酸誘導体共重合体 (EMA、EMAA、EAA、EMMA)、Io : アイオノマー、EP : エポキシ、FU : フェノール、M : メラミン、AK : アルギッド、PI : ポリイミド、PU : ポリウレタン、U-PET : 不飽和ポリエステル、PEU : ポリエステルウレタン、PeU : ポリエーテルウレタン、F : フッ素。

また、構成例の中で不飽和カルボン酸グラフトポリマーとは、不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテンを意味し、実施例においては、前記3種の不飽和カルボン酸グラフトポリマーを用いてその結果はいずれも同一であったので、不飽和カルボン酸グラフトポリマーとして記載した。そして、用いた不飽和カルボン酸グラフトポリマーは、特に説明のないものは、融点80℃以上、ビカット軟化点75℃以上のものを使用した。

1) 実施例、比較例として積層体の作成

{実施例1} PET (12) <D> AL (20) / EP <D> PET (12) <D> POa (20)

本実施例において、<D>の接着剤として次の各種のものを試作し、評価した。但し、例示以外の接着剤を用いた構成は記載しない。

<D ₁ > ポリエステル系	<D ₈ > ポリエチレンイミン系
<D ₂ > ポリエーテル系	<D ₉ > シアノアクリレート系
<D ₃ > ウレタン系	<D ₁₀ > 有機チタン系
<D ₄ > ポリエーテルウレタン系	<D ₁₁ > エポキシ系

$\langle D_5 \rangle$ ポリエステルウレタン系 $\langle D_{12} \rangle$ エチレンとアクリル酸及びメ
 タ $\langle D_6 \rangle$ 不飽和ポリエステルウレタン系 クリル酸誘導体との共重
 合体 $\langle D_7 \rangle$ ポリウレタン系 $\langle D_{13} \rangle$ ポリエーテル系

[実施例 2] PET (12) $\langle D_5 \rangle$ ON (15) $\langle D_5 \rangle$ AL (20) / EP $\langle D_5 \rangle$ PET (12) $\langle D_5 \rangle$ POa (50)

[実施例 3] PET (12) $\langle D_5 \rangle$ AL (20) / EP $\langle D_5 \rangle$ PET (12) $\langle D_5 \rangle$ POa (50)

[実施例 4] PET (12) $\langle D_5 \rangle$ AL (20) / EP+M / $\langle TL \rangle$ POa $\langle EC \rangle$ PET (12) $\langle D_5 \rangle$ POa (70)

[実施例 5] ON (15) $\langle D_5 \rangle$ AL (20) / EP+FE / $\langle TL \rangle$ POa $\langle D_5 \rangle$ PET (12) $\langle D_5 \rangle$ POa (50)

[実施例 6] CO-PET (16) $\langle EC \rangle$ PE (20) $\langle EC \rangle$ AL (50) / EP+M / POa $\langle TL \rangle$ POa (20) $\langle D_5 \rangle$ CO-PET (16) $\langle D_5 \rangle$ POa

[実施例 7] ON (25) $\langle D_5 \rangle$ AL (40) / EP+POa $\langle TL \rangle$ POa (20) / PP (20) / POa (10) $\langle COEC \rangle$

[実施例 8] ON (25) $\langle D_5 \rangle$ AL (40) / EP+PEU $\langle TL \rangle$ POa (20) $\langle EC \rangle$ CO-PET (16) $\langle D_5 \rangle$ PP (電極側にコーティング) (50)

[実施例 9] ON (25) $\langle D_5 \rangle$ AL (80) / EP+PeU / POa $\langle TL \rangle$ PE (20) $\langle EC \rangle$ HDPE (50) (電極側に POa をコーティング)

[実施例 10] PET (12) $\langle D_5 \rangle$ ON (15) $\langle D_5 \rangle$ AL (10) / PE+M $\langle TL \rangle$ EAM (20) $\langle EC \rangle$ PET (12) $\langle D_5 \rangle$ Io (50)

[実施例 11] ON (15) $\langle D_5 \rangle$ AL (20) / COPET+Io+EVA $\langle TL \rangle$ POa (20) $\langle D_5 \rangle$ PET (12) $\langle EC \rangle$ EAM (12) a

〔実施例12〕PET (12) <D_s> AL (20) /EP+M/POa (20) <TL> POa (20) 絶縁フィルムPP (10) <D_s> PET (12) <D_s> POa (30)

〔実施例13〕ON (15) <D_s> AL (20) /EP+POa/<TL>PPまたはHDPE (20) 絶縁フィルムPOa (20) <EC>PET (12) <EC> POa (20)

〔実施例14〕CO-PET (12) <EC> AL (50) /EP+PEU <EC>PPまたはHDPE 絶縁フィルムPOa (20) <EC> PET (12) <EC> POa (20)

〔実施例15〕ON (25) <D_s> AL (50) /EP+EVA+CO-PET/<D_s> POa 絶縁フィルムPP (10) <D_s> PET (12) <D_s> POa (30)

〔実施例16〕PET (12) <D_s> PE (20) <EC> AL (20) 磷酸塩処理/EP+M/<TL>POa 絶縁フィルムPOa (20) <EC>PET (12) <EC> POa (20)

〔比較例1〕PET (12) <D> ON (15) <D> AL (20) <D> PET (12) <D> POa (50)

〔比較例2〕PET (12) <D> ON (15) <D> AL (20) <D> PET (12) <D> PEまたはPP (50)

(電極と最内層との間に接着性樹脂、例えばPOa、EVA、I o、EMA等を介在させない)

2) 評価方法

以上に記載した実施例および比較例の各積層体を試作し、それらを用いて、パウチタイプの場合、30mm×60mmのパウチを作り、厚さ100μmのニッケル製電極を有する電池本体部の厚さ4mmの電池を充填後、開口部を電極とともにヒートシール(3方シール)して密封した。

ヒートシールは200℃、1sec.、1Kg f/cm²、シール幅10mmとした。

また、成形タイプの場合は、成形部のサイズが30mm×60mm、深さ4mm、フランジ部の幅7mmとして、プレス法により成形し、厚さ100μmのニッケル製電極を有する電池本体部の厚さ4mmの電池を充填後、フランジ部において蓋材をヒートシールして密封した。

得られた、実施例および比較例の

a) 電池の外観、ピンホールの発生の有無、電極部ヒートシール部の断面検査
(電極とバリア層の接触確認)

b) 環境条件(1) 40℃、90%RHおよび(2) 60℃、85℃(ドライ)
のそれぞれの条件に10日間保存後、

・水蒸気バリア性：電池内水分量の増加が50%以下(カーフィッシャー法による定量)であるか否かを確認する。

・各層間のデラミネーションの有無の確認をする。

3) 評価結果

実施例は、いずれも断面にピンホール、未溶着部は存在しなかった。接着部の剥離強度は100g/m²以上であった。

比較例は、アルミニウム層未処理のものは、AL/PET間の剥離強度は80g/m²以上であった。

また、最内層が、ポリエチレン、ポリプロピレン単体で、かつ、電極と最内層との間に、POa、EVM、アイオノマー、EMAがない時、断面検査にて、電極と最内層との間が溶着されておらずピンホールが発生した。

バリア層であるアルミ箔の最内層側に耐腐食性膜を形成することにより、電解質と浸入水分により発生する酸によるアルミ面の腐食によるデラミの発生を防止できる包装材料とすることができた。

第5の実施の形態

次に本発明の第5の実施の形態について説明する。第5の実施の形態は、図7乃至図9に示す第2の実施の形態において積層体の構成が異なるのみであり、他は図7乃至図9に示す第2の実施の形態と略同一である。第5の実施の形態にお

いて、第2の実施の形態と同一部分は同一の符号を付して詳細な説明は省略する。
図7乃至図9により本実施の形態を説明する。

本発明における前記最外層11は、図7(a)~(e)に示すように、延伸ポリエステル又はナイロンからなるが、この時、ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリカーボネート等が挙げられる。またナイロンとしてはポリアミド系樹脂、すなわち、ナイロン6、ナイロン66が挙げられる。この最外層11は、厚さ6 μ m以上、好ましくは12~25 μ mの延伸PET、また延伸ナイロンを少なくとも1層含む層とする。最外層11はリチウム電池として用いられる場合、ハードと直接接触する部位であるため、基本的に絶縁性を有する樹脂層がよい。フィルム単体でのピンホールの存在、および加工時のピンホールの発生等を考慮するとの最外層は6 μ m以上の厚さが必要であり、好ましい厚さとしては12~25 μ mである。

本発明においては、最外層11は耐ピンホール性および電池の外装体とした時のハードとの絶縁性を向上させるために、積層化することも可能である。その場合、最外層11が2層以上の樹脂層を少なくとも一つ含み、各層の厚みが6 μ m以上、好ましくは12から25 μ mである。

最外層11を積層化する例としては、図示はしないが下記の1)~6)が挙げられる。

- 1) 延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン
- 2) 延伸ポリエチレンテレフタレート／ポリエチレン

また、包装材料の機械適性（包装機械、加工機械の中での搬送の安定性）や、2次加工としてリチウム電池用の外装体を成形タイプとする際に、成形時の金型と最外層との摩擦抵抗を小さくする目的で、最外層を多層化、最外層表面にフッ素系樹脂層やシリコン系樹脂層を設けることが好ましい。例えば、

- 3) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート（フッ素系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）
- 4) シリコン系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレートとする。

シリコン系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成する。

5) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン

6) シリコン系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン

上記最外層 11 を積層化する接着層は、ポリエステル系、ポリエーテル系、ウレタン系、ポリエーテルウレタン系、ポリエステルウレタン系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、ポリエチレンイミン系、シアノアクリレート系、有機チタン化合物系、エポキシ系、イミド系、シリコン系樹脂およびこれらの変性物又は混合物からなる。

バリア層 12 は、外部からリチウム電池 1 の内部に特に水蒸気が浸入することを防止するための層で、バリア層単体のピンホール、及び加工適性（パウチ化、エンボス成形性）を安定化し、かつ耐ピンホールをもたせるために厚さ 15 μm 以上のアルミニウム、ニッケルなどの金属、又は、無機化合物、例えば酸化珪素、アルミナ等が挙げられるが、バリア層として好ましくは 15 ～ 80 μm の軟質アルミニウムとする。

ピンホールの発生をさらに改善し、リチウム電池の外装体のタイプを成形タイプとする際、成形部におけるクラック等の発生のないものとするために、本発明者は鋭意研究の結果、バリア層 12 として用いるアルミニウム箔の材質が、鉄含有量が 0.3 ～ 9.0 % とすることによって、鉄を含有しないアルミニウム箔と比較して、アルミニウムの展延性がよく、積層体として折り曲げによるピンホールの発生が少なくなり、かつ前記エンボスタイプの外装体（電池包装用袋体）のための成形時の側壁部の形成も容易にできることを見いだした。前記鉄含有量が 0.3 % 未満の場合は、ピンホールの発生の防止、成形性の改善等の効果が認められず、また、前記アルミニウムの鉄含有量が 9.0 % を超える場合は、アルミニウム箔としての柔軟性が阻害され、積層体として製袋性が悪くなる。

そして、このアルミニウム表面の耐薬品性、耐有機溶剤性を向上させるため、該アルミニウム表面をクロム酸処理、リン酸塩処理などで化成処理したり、または硫酸、シュウ酸、クロム酸、リン酸を用い陽極処理後、封孔処理してもよい。

また、特にアルミニウム表面に、図示はしないが耐溶剤性、耐酸性を持つ樹脂層（以下、保護層 15 と記載）を形成してもよい。前記保護層 15 は、アルミニウム表面を保護するばかりでなく、中間層 13 との接着性を兼ね備えている。前記保護層を形成する物質としては、下記の樹脂、すなわち、エポキシ系、フェノール系、メラミン系、アルキッド系、ポリイミド系、不飽和ポリエステル系、ポリウレタン系、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート共重合体やポリブチレンテレフタレート共重合体などのポリエステル系、アイオノマー、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレンとアクリル酸およびメタクリル酸誘導体との共重合体、ポリエーテル系、およびこれらの変性物の少なくとも一つを含むものからなる層であって、該樹脂層を少なくとも 1 層をアルミニウム表面に形成する。

また、バリア層 12 の最内層面側に、厚さ 10 ～ 50 μm 、好ましくは 15 から 25 μm である、不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテンなどの不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン樹脂からなる保護層 15 を設けてもよい。前記不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン樹脂を保護層 15 として設けることによってリチウム電池用包装材料としての耐熱性、耐寒性、耐薬品性、耐有機溶剤性が向上する。

前記不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィンは、バリア層に押出し法により設けてもよいし、また、液状の状態のものを塗布し、例えば 150℃、10 秒間程度の焼き付けにより製膜してもよい。

本発明においては、バリア層 12 または前記保護層 15 と最内層 14 との間に中間層 13 を設けるが、その理由は前記バリア層 12 の保護と、製袋の際のヒートシールの熱と圧力によってヒートシール層である最内層 14 が薄くなり、電極 3 とアルミニウム箔（バリア層 12 と接触（短絡発生）することである。また、中間層 13 は電池の環境適性（耐熱性、耐寒性）を安定化するために積層するが、厚さ 10 μm 以上、融点は 80℃ 以上であって、好ましくは 12 から 25 μm のポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、フッ素系樹脂または、これらの変

性物および混合物から形成される少なくとも1層含むものとする。

前記ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリカーボネートおよびこれらの共重合体または変性物が挙げられる。

また、前記ポリオレフィン系樹脂としては、ポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、シングルサイト系触媒を用いて重合したエチレン- α -オレフィン共重合体、金属イオン含有ポリエチレン、エチレンとメタクリル酸またはアクリル酸誘導体の共重合体、ポリブテン、不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテンおよびこれらの変性物が挙げられる。また、前記フッ素樹脂としては、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、エチレンテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等が挙げられる。これらの樹脂は延伸又は未延伸の状態のどちらでも用いることができる。

また、中間層13は単層のみでなく、多層化することもできる。中間層13を多層化する場合は、その形成を共押出し法によって積層してもよい。さらに、押出しラミネーション法を用いて積層してもよい。例えば、中間層13を共押出し法により多層化する場合は、以下に示すような2層以上の層構成からなり、各層の厚さが10から100 μm 、好ましくは15から25 μm である。具体的には、以下に示す1)～9)のような層構成を挙げることができる。なお、記載は、バリア層側から最内層側に向かって記載している(以下、同様)。

- 1) 不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン/HDPE
- 2) 不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン/PP (融点120℃以上、好ましくは135℃以上)
- 3) 不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂/ポリメチルペンテン (融点120℃以上、好ましくは135℃以上) 又はHDPE、PP

4) 不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン／不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂（2層）

5) 不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン／不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂／不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、または不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン（3層）

6) 不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン／不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂／不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン（3層）

7) 不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン／不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂／ポリメチルペンテン／不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂（4層）

8) 不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン／不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂／ポリメチルペンテン／不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂／不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン（5層）

9) 不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン／不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂／不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン（3層）

また、中間層13をドライラミネーション法により多層化する場合は、中間層13が接着剤を含む3層以上の構成からなり、各層の厚さが10 μm から100 μm 、好ましくは15～25 μm である。具体的には、以下のような1)～9)のような層構成を挙げることができる。以下の構成例において／部に、ドライラミネーションを用いた接着剤層が形成されている。

1) 不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂／HD

P E

- 2) 同上／P P (融点120℃以上、好ましくは135℃以上)
- 3) 同上／ポリメチルペンテン
- 4) 同上／融点135℃以上、ピカット軟化点が110℃以上の不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン
- 5) 同上／延伸ポリエチレンテレフタレート
- 6) 同上／ポリブチレンテレフタレート
- 7) 同上／ポリエチレンナフタレート
- 8) 同上／フッ素系樹脂
- 9) 不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂／HDPE、PP、ポリメチルペンテン、不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂、延伸ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、フッ素系樹脂／不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、又は不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン樹脂

上記多層の中間層13の各層間をドライラミネーション法で積層する場合の接着層は、ポリエステル系、ポリエーテル系、ウレタン系、ポリエーテルウレタン系、ポリエステルウレタン系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、ポリエチレンイミン系、シアノアクリレート系、有機チタン化合物系、エポキシ系、イミド系、シリコーン系およびこれらの変性物または混合物等の樹脂である。

本発明におけるリチウム電池用包装材料の最内層14は、最内層14同士がヒートシール性を有するとともに、電極3である金属に対してもヒートシール性を示し、かつ、内容物により変質、劣化しない材質を検討した結果、厚さ10μm以上、好ましくは50～100μmの融点80℃以上、ピカット軟化点が70℃以上の不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、または不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、または不飽和カルボン酸グラフトメチルペンテンを含む不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系樹脂および混合物からなる樹脂層が良好

な結果を示した。

前記不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィンは、電極 3 との接着性、耐熱性、耐寒性、加工適性（パウチ化、エンボス成形性）のいずれにも優れている。

最内層の厚さが $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満では、電極をヒートシールした時、その部分に隙間ができ、水蒸気バリア性がなくなる。また、融点、ビカット軟化点が低い場合、耐熱性、耐寒性がなくなりフィルム同士および電極との接着強度が低下し、破袋する。また最内層の厚さが $100\text{ }\mu\text{m}$ を超えても、ヒートシール強度は変わらず、積層体としての厚さが増して、本発明の課題である省スペース化に逆行する。

また、前記各種の不飽和カルボン酸グラフトポリマーは、それぞれ単体で用いてもよいが、ブレンドをすることでもその性質は満足される。

本発明のリチウム電池用包装材料において、外装体 4 の形状を図 8（b）に示すように、成形トレイ方式とする場合がある。この場合、底材 6 は、電池本体の収納部となる成形部 8 と、蓋材 7 と密封シールするフランジ部 9 とからなる。底材 6 は図 8（a）に示すように 5 層構成の積層体を基本とするが、その最外層 11 および／または中間層 13 に用いるポリエステル系樹脂をポリエチレンテレフタレート共重合体またはポリブチレンテレフタレート共重合体とし、フィルム化における延伸倍率を小さくすることが好ましい。前記共重合体とすることによって、成形トレイの成形形状がシャープとなり、また、容器とした時、開口部幅（T）と深さ（d）が $d/T = 1/50$ 以上で、かつ、側面テーパーが 130° 以下とすることが可能となり、成形がし易い。電池本体の収納性がよくなる。また、蓋材 7 は成形をしないために、共重合体にする必要はない。

また、前述のアルミニウム表面の保護層 15 のみならず、前記不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン樹脂を中間層 13 として、バリア層 12 と最内層 14 との間に押出しラミネーションするか、または、前記樹脂を予め製膜したフィルムにより熱ラミネーションしてもよく、または別の中間層 13 とバリア層 12 との間に前記樹脂を押出してサンドイッチラミネーションをしてもよい。これは、前述のバリア層 12 の最内層面側に不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィンによる保護層 15 を設けたことと併用しても構わない。またこの際、中間層 13、

バリア層 1 2 又は保護層 1 5 の押出し面側に接着促進化をするために、ポリエステル系、ポリエーテル系、ウレタン系、ポリエーテルウレタン系、ポリエステルウレタン系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、ポリエチレンイミン系、シアノアクリレート系、有機チタン化合物系、エポキシ系、イミド系、シリコーン系およびこれらの変性物、または混合物等の樹脂を 1 μ m 程度塗工してもよく、これは積層体 1 0 としての接着層 1 となる。

また、中間層 1 3 又はバリア層 1 2 又は保護層 1 5 の接着面をオゾン処理してもよい。

また、中間層 1 3 とバリア層 1 2 または保護層 1 5 とはドライラミネーション法により接着してもよい。また、中間層 1 3 とバリア層 1 2 または保護層 1 5 とを不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィンを用いて共押出しラミネーションまたは熱ラミネーション法による接着をすることができるがこの方法によれば接着力が強くなり、内容物または内容物と水分等との反応により生成する物質に起因する積層体の層間のデラミ防止となる。

本発明のリチウム電池用包装材料の積層体 1 0 の最外層 1 1、バリア層 1 2、中間層 1 3、最内層 1 4 の各層の形成または各層間の積層方法等は、具体的には T ダイ法、インフレーション法、共押出し法等を用いて製膜することができ、必要に応じて、コーティング、蒸着、紫外線硬化、電子線硬化等の技法により 2 次膜を形成、貼り合わせはドライラミネーション、押出しラミネーション、共押出しラミネーション、サーマルラミネーション（熱ラミネーション）等の方法により積層化し得る。

前記ドライラミネーションをする際には、ポリエステル系、ポリエチレンイミン系、ポリエーテル系、シアノアクリレート系、ウレタン系、有機チタン系、ポリエーテルウレタン系、エポキシ系、ポリエステルウレタン系、イミド系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、シリコーン系の各種接着剤等を用いることができる。

また、前記押出しラミネーションを用いる場合、接着する各層間の接着力を安定化する接着促進化方法としてポリエステル系、ポリエーテル系、ウレタン系、

有機チタン系、ポリエーテルウレタン系、ポリエステルウレタン系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、ポリエチレンイミン系、シアノアクリレート系、有機チタン化合物系、エポキシ系、イミド系、シリコーン系およびこれらの変性物、または混合物等の樹脂を1 μ m程度塗工したり、オゾン処理等による表面活性化処理を行うことができる。

また、前記押出しラミネーションあるいは熱ラミネーションをする際の樹脂として不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィンを用いることによって、接着性ととも、耐内容物性も向上する。

(実施例)

本発明のリチウム電池用包装材料として、具体的な構成例を挙げる。これらの構成による積層体を作成し、リチウム電池の外装体として用いたところ、いずれも本発明の課題を解決するものであった。

以下に示した構成例における略号等はつぎの通りである。

略号 PET：延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、ON：延伸ナイロンフィルム、AL：アルミニウム箔、PBT：ポリブチレンテレフタレート、

〈D〉：ドライラミネーション、〈EC〉：押出しラミネーション、〈COEC〉：共押出し、〈TL〉：熱ラミネーション、()内：厚さ μ m

また、構成例の中で不飽和カルボン酸グラフトポリマーとは、不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテンを意味し、実施例においては、前記3種の不飽和カルボン酸グラフトポリマーを用いてその結果はいずれも同一であったので、不飽和カルボン酸グラフトポリマーとして記載した。そして、用いた不飽和カルボン酸グラフトポリマーは、特に説明のないものは、融点80℃以上、ピカット軟化点75℃以上のものを使用した。

[パウチ仕様]

[実施例1]

PET (12) 〈D₂〉 AL (20) 〈D₅〉 PET (12) 〈D₅〉 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (50)

本実施例において、〈D〉の接着剤として次の各種のものを作成し、評価した。
但し、例示以外の接着剤を用いた構成は記載しない。

〈D₁〉 ポリエステル系

〈D₈〉 ポリエチレンイミン系

〈D₂〉 ポリエーテル系

〈D₉〉 シアノアクリレート系

〈D₃〉 ウレタン系

〈D₁₀〉 有機チタン系

〈D₄〉 ポリエーテルウレタン系

〈D₁₁〉 エポキシ系

〈D₅〉 ポリエステルウレタン系

〈D₁₂〉 イミド系

〈D₆〉 イソシアネート系

〈D₁₃〉 シリコン系

〈D₇〉 ポリオレフィン系

また、本構成、及び以下の構成における中間層PET部をPP、HDPE、LDPE、LLDPE、MDPE、フッ素系樹脂、PBT、二軸延伸EVOHに置き換えて試作し評価した。

以下、同様に評価した。

〔実施例2〕

PET (12) 〈EC〉 PE (15) 〈EC〉 AL (20) 〈D₅〉 PET (12) 〈D₅〉 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (50)

〔実施例3〕

PET (12) 〈D₂〉 AL (20) 〈D₂〉 PET (12) 〈D₅〉 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (50)

〔実施例4〕

ON (6) 〈D₂〉 AL (15) 〈D〉 PET (12) 〈D₅〉 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (50)

〔成形タイプ〕

〔実施例5〕

ポリエチレンテレフタレート共重合体 (16) 〈D₂〉 ON (15) 〈D₂〉 AL (20) 耐酸処理 (クロム酸処理) 〈D₅〉 ポリエチレンテレフタレート共重合体 (16) 〈D₅〉 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (50)

〔実施例6〕

ポリエチレンテレフタレート共重合体 (16) (EC) PE (15) (EC) AL (20) 耐酸処理 (リン酸塩処理) (Ds) ポリエチレンテレフタレート共重合体 (16) (Ds) 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (50)

〔最外層変更仕様として〕

〔実施例7〕

ON (25) (D₂) AL (40) (Ds) ポリエチレンテレフタレート共重合体 (16) (Ds) 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (50)

〔実施例8〕

ON (25) (EC) AL (40) (Ds) ポリエチレンテレフタレート共重合体 (16) (Ds) 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (50)

バリア層と中間層を熱ラミネーションした仕様として、

〔実施例9〕

PET (12) (Ds) AL (20) (TL) 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (20) (Ds) PET (12) (Ds) 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (50)

本構成における中間層PET部がPP、HDPE、フッ素系樹脂、PBT、二軸延伸EVOHとなってもよい。以下同様である。

〔実施例10〕

PET (12) (D) AL (20) (TL) (エポキシ・メラミン) 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (20) (EC) PET (12) (Ds) 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (20)

〔実施例11〕

ON (15) (Ds) AL (20) (TL) 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (20) (EC) PET (12) (EC) 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (50)

本構成における中間層PET部がPP、不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン、HDPEとなってもよい。この時、中間層PETをPPとする場合は、前後の不飽和カルボン酸グラフトポリマーとしては、不飽和カルボン酸グラフト

ポリプロピレンとし、また、中間層PETをHDPEとする場合は、前後の不飽和カルボン酸グラフトポリエチレンとする。

〔実施例 1 2〕

PET (12) 〈D₅〉 ON (15) 〈D₅〉 AL (20) (不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン焼き付け (5) 〈TL〉 PP (20) 〈D₅〉 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (50))

この例において、中間層PPをPEまたはポリメチルペンテンとすることができ、この場合、アルミニウム表面の不飽和カルボン酸グラフトポリプロピンは、中間層がPEの場合、不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、中間層がポリメチルペンテンの場合は不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテンとなる。

中間層を共押出しによる多層としては、

〔実施例 1 3〕

ON (15) 〈D₅〉 AL (20) 〈TL〉 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (20) / 不飽和カルボン酸ポリメチルペンテン (20) / ポリメチルペンテン (20) / 不飽和カルボン酸ポリメチルペンテン (20) / 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (50) 〈COEC〉

〔実施例 1 4〕

PET (12) 〈D₅〉 AL (20) 耐酸処理 (エポキシ・メラミン) 〈TL〉 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (20) 〈D₅〉 PET (12) 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (50)

本実施例において、〈D〉の接着剤として次の各種のものを試作し、評価した。但し、例示以外の接着剤を用いた構成は記載しない。

- | | |
|-------------------------------|------------------------------|
| 〈D ₁ 〉 ポリエステル系 | 〈D ₈ 〉 ポリエチレンイミン系 |
| 〈D ₂ 〉 ポリエーテル系 | 〈D ₉ 〉 シアノアクリレート系 |
| 〈D ₃ 〉 ウレタン系 | 〈D ₁₀ 〉 有機チタン系 |
| 〈D ₄ 〉 ポリエーテルウレタン系 | 〈D ₁₁ 〉 エポキシ系 |
| 〈D ₅ 〉 ポリエステルウレタン系 | 〈D ₁₂ 〉 イミド系 |
| 〈D ₆ 〉 イソシアネート系 | 〈D ₁₃ 〉 シリコーン系 |

〈D₇〉 ポリオレフィン系

〔成形タイプ仕様〕

〔実施例 15〕

ポリエチレンテレフタレート共重合体 (15) 〈D₅〉 AL (40) 〈TL〉 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (20) 〈D₅〉 ポリエチレンテレフタレート共重合体 (16) 〈D₅〉 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (50)

本構成における中間層のポリエチレンテレフタレート共重合体部が PP、HDPE、フッ素系樹脂、PET、エチレンビニルアルコール共重合体 (EVOH) となってもよい。

〔実施例 16〕

ON (25) 〈D₅〉 AL (50) 〈TL〉 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (20) 〈EC〉 ポリエチレンテレフタレート共重合体 (16) 〈D〉 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (50)

〔実施例 17〕

ON (25) 〈D〉 AL (80) 〈TL〉 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (15) / PP (15) / 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (10) 〈COEC〉

〔実施例 18〕

シリコーン樹脂 / ポリエチレンテレフタレート共重合体 (25) 〈EC〉 PE (20) 〈EC〉 AL (20) シランカップリング処理 〈TL〉 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (20) 〈D₅〉 ポリエチレンテレフタレート共重合体 (16) 〈D₅〉 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (100)

〔実施例 19〕

PET (12) 〈D₅〉 AL (20) 〈TL〉 PP (20) 〈D₅〉 PET (12) 〈D₅〉 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (50)

〔実施例 20〕

PET (12) 〈D₅〉 AL (20) 〈TL〉 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (20) 〈D₅〉 PET (12) 〈D₅〉 不飽和カルボン酸グラフトポリマー

(50)

[実施例 21]

PET (12) 〈D_s〉 AL (10) 〈TL〉 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (20) 〈D_s〉 PET (12) 〈D_s〉 不飽和カルボン酸グラフトポリマー

(50)

[成形タイプ]

[実施例 22]

PET (16) 〈D_s〉 AL (40) 〈D_s〉 PET (16) 〈D_s〉 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (50)

[パウチタイプ]

[実施例 23]

PET (12) 〈D_s〉 AL (20) 〈D_s〉 PET (6) 〈D_s〉 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (50)

比較例として次の各種の層構成の積層体を試作し、実施例と同様に評価した。

但し、構成例の中で不飽和カルボン酸グラフトポリマーは、特に説明のないものは、融点 80℃以上、ビカット軟化点 70℃以上のものを使用した。

[パウチタイプ]

[比較例 1]

PET (12) 〈D_s〉 AL (20) 〈D_s〉 PP (50) 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (50)

[比較例 2]

PET (12) 〈D_s〉 AL (20) 〈D_s〉 HDPE (50)

[比較例 3]

PET (12) 〈D_s〉 AL (20) 〈TL〉 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (20) 〈D_s〉 PET (12) 〈D_s〉 不飽和カルボン酸グラフトポリマー (50)

但し、不飽和カルボン酸グラフトポリマーを融点 75℃、ビカット軟化点 65℃のものを使用した。

以上に記載した実施例および比較例の各種層性を試作し、それらを用いて、パウチタイプの場合、30 mm×60 mmのパウチを作り、厚さ100 μmのニッケル製電極を有する電池本体部の厚さ4 mmの電池を充電後、開口部を電極とともにヒートシール（3方シール）して密封した。

ヒートシールは200℃、1 SEC.、1 kgf/cm²、シール巾10 mmとした。

また、成形タイプの場合は、成形部のサイズが30 mm×60 mm、深さ4 mm、フランジ部の巾7 mmとして、プレス法により成形し、厚さ100 μmのニッケル製電極を有する電池本体部の厚さ4 mmの電池を充填後、フランジ部において蓋材をヒートシールして密封した。

得られた、実施例および比較例の

- a) 電池の外観、ピンホールの発生の有無、電極部ヒートシール部の断面検査（電極とバリア層との接触確認）する。
- b) 環境条件（1）40℃、90%RHおよび（2）60℃、85℃（ドライ）のそれぞれの条件に10日間保存後、

- ・ 水蒸気バリア性：電池内水分量の増加が50%以下（カールフィッシャー法による定量）であるか否か確認する。
- ・ 各層間のデラミネーションの有無の確認をする。

実施例1～18は全て良好であったが、実施例19～23及び比較例1～3は表5-1に示すような問題があった。

表 5 - 1

サンプル	問 題 点
実施例 19	AL / PP 間において経時的にデラミが発生した。
実施例 20	最外層 PET が薄く、パウチ加工中にピンホールが発生し、AL 面が露出し、ハードと接する部分において絶縁性がなくなる。
実施例 21	AL (10) では、10 μ m 程度のピンホールが発生し、水蒸気バリア性がなくなった。
実施例 22	成形加工時、PET (16) の部分が共重合体物でないため、ピンホール発生する場合があった。
実施例 23	中間層が薄く、ヒートシール時、電極とバリア層が接触したケースがあった。
比較例 1	電極との接着ができず、気密性なし。
比較例 2	電極との接着ができず、気密性なし。
比較例 3	ヒートシール部の耐熱性がなく、ヒートシール部において剥離した。

本発明のリチウム電池用包装材料による外装体により、リチウム電池自体がフレキシビリティをもち、金属缶を用いるより軽量化が可能となり、かつ、トータル層厚を薄くすることができ、電池として省スペース化が可能となった。特に、リチウム電池用包装材料としてバリア性に優れ、該バリア性を長期に維持し得ることができ、耐熱性、耐寒性、耐内容物性に優れた包装材料とすることができた。

第 6 の実施の形態

次に本発明の第 6 の実施の形態について説明する。第 6 の実施の形態は図 1 乃至図 6 に示す第 1 の実施の形態において積層体の構成が異なるのみであり、他は第 1 の実施例と略同一である。以下図 1 乃至図 6 を参照して説明する。第 6 の実施の形態において、第 1 の実施の形態と同一部分は同一符号を付して詳細な説明

を省略する。

図1乃至図6に示すように、前記最外層11は、リチウム電池として用いられる場合、機器（ハード）と直接接触する部位であるため、基本的に絶縁性を有する樹脂層がよい。フィルム単体でのピンホールの存在、および加工時のピンホールの発生等を考慮すると、最外層は6 μm 以上の厚さが必要であり、好ましい厚さとしては12～25 μm である。

本発明においては、最外層11は耐ピンホール性および電池1の外装体4としたときのハードとの絶縁性を向上させるために積層化することも可能である。

その場合、最外層11が2種以上の樹脂層を少なくとも一つ含み、各層の厚みが6 μm 以上、好ましくは12から25 μm である。最外層11を積層化する例としては、図示はしないが次の1)～6)が挙げられる。

1) 延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン

2) 延伸ナイロン／延伸ポリエチレンテレフタレート

また、包装材料の機械適性（包装機械、加工機械の中での搬送の安定性）、表面保護性（耐熱性、耐電解質性）、2次加工としてリチウム電池用の外装体をエンボスタイプとする際に、エンボス時の金型と最外層との摩擦抵抗を小さくする目的で、最外層を多層化、最外層表面にフッ素系樹脂層、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂等を設けることが好ましい。例えば、

3) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート（フッ素系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）

4) シリコン系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレートとする。シリコン系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成する。

5) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン

6) シリコン系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン

7) アクリル系樹脂／延伸ナイロン（アクリル樹脂はフィルム状物、または液状コーティング後乾燥で硬化）

上記最外層11はドライラミネーション、押し出しラミネーションなどでバリア層12と接着される。

前記バリア層 1 2 は、外部からリチウム電池 1 の内部に特に水蒸気が浸入することを防止するための層で、バリア層単体のピンホール、および加工適性（パウチ化、エンボス成形）を安定化し、かつ、耐ピンホールを持たせるために厚さ 15 μm 以上のアルミニウム、ニッケルなどの金属、又は、無機化合物、例えば酸化珪素、アルミナ等が挙げられるが、バリア層として好ましくは 15 ~ 80 μm のアルミニウムである。

ピンホールの発生をさらに改善し、リチウム電池の外装体のタイプをエンボスタイプとする際、エンボス部におけるクラック等の発生のないものとするために、バリア層として用いるアルミニウムの材質が、鉄含有量が 0.3 ~ 9.0 %、好ましくは 0.7 ~ 2.0 % とすることが望ましい。前記鉄含有量が 0.3 % 未満の場合は、ピンホールの発生防止、エンボス成形性の改善等の効果が認められず、また、前記アルミニウムの鉄含有量が 9.0 % を超える場合は、アルミニウムとしての柔軟性が阻害され、積層体として製袋性が悪くなる。

また、冷間圧延で製造されたアルミニウムは焼きなまし（いわゆる焼鈍処理）条件でその柔軟性・腰の強さ・硬さが変化するが、本実施例で用いられるアルミニウムは焼きなましをしていない、いわゆる硬質処理品より、焼きなましを適宜行った、柔軟性がある軟質処理品が好ましい。また、柔軟性・腰の強さ・硬さの度合い、すなわち焼きなましの条件は、加工適性（パウチ化、エンボス適性）に合わせ適宜選択すればよい。たとえば、エンボス成形時のピンホールやしわを防止するためには、焼きなましをしていない硬質アルミより多少又は完全に焼きなまし処理をした軟質傾向にあるアルミニウムが良好である。

そして、このアルミニウムはアルミニウム表面に存在する酸化アルミとアルミニウム自体と電解液が水分と反応して発生するフッ化水素（化学式： HF ）の化学反応で表面腐食が起こる。よって、アルミニウム表面の酸化物、油分の除去を目的とした酸・アルカリによる表面洗浄を行うことが好ましい。洗浄用の酸類としては、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、フッ酸、クロム酸のような無機酸やスルファミン酸、シュウ酸、酒石酸、クエン酸、ギ酸、乳酸、グリコール酸、酢酸、グルコン酸、コハク酸、リンゴ酸のような有機酸がありこれらを主成分として適宜

添加剤を加えればよい。また、アルカリ類としては水酸化ナトリウムなどの水酸化物、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウムなどの炭酸塩、第2リン酸ナトリウム、第3リン酸ナトリウムなどのリン酸塩、ピロ・リン酸ナトリウム、トリポリ・リン酸ナトリウム、テトラポリ・リン酸ナトリウムなどの重合リン酸塩、オルソ・珪酸ナトリウム、メタ・珪酸ナトリウムなどの珪酸塩がある。ナトリウム塩を示したが、これらのカリウム塩、アンモニア塩も有効である。これらを主成分として適宜添加剤を加えればよい。

そして、このアルミニウム表面の耐薬品性、耐有機溶剤性を向上させるため、該アルミニウム最内層面側表面に、リン酸塩、クロム酸塩、フッ化物系化合物または、有機ケイ素化合物、有機チタン系化合物、有機アルミ系化合物などからなる表面処理層を設けても良い。硫酸、シュウ酸、クロム酸、リン酸を用い、陽極処理後、封孔処理しても良い。

また、これらの表面処理層に、適宜、酸化けい素（化学式： SiO_2 ）、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジंकクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛などを添加することにより耐薬品性、耐有機溶剤性をさらに向上させる。

また、積層の際の接着強度を向上させるために、アルミニウム表面を化学的または物理的な手法により粗面化しても良い。

一方、包装材料としてのアルミニウムは、バリア性を有する材料として、他の材料と積層されて用いられることが多いがアルミニウムは金属の中でも比較的有機溶剤、酸、アルカリなどに腐食されやすい。たとえば、リチウム電池の多くは、リチウム電池本体に活物質やポリマー電解質の中に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、アセトンなどの有機溶剤を含む。また、ポリマー電解質のリチウム塩は水と反応し強酸であるフッ化水素酸（化学式： HF ）を発生させる。このような、有機溶剤、酸等によりアルミニウム表面が腐食されると、最内層或いは中間層等との接着力が弱まり、デラミネーションを起こし包装材としての機能がなくなる。

そこで、本発明者は種々の実験等により、図3に示すように、前記表面処理層

TR面に耐溶剤性、耐酸性を持つ樹脂層を形成することにより、アルミニウム表面の腐食などを防止できることを見い出した。そして、前記樹脂層（以下、保護層15と記載する）は、意外にも、アルミニウム表面を保護するばかりでなく、中間層13との接着性を兼ね備えていることが確認された。本発明において、バリア層表面または、表面処理層の表面に設ける保護層15に用いる物質としては、エポキシ系、フェノール、メラミン系、アルキッド系、ポリイミド系、不飽和ポリエステル系、ポリウレタン系、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系、ポリエチレンテレフタレート共重合体、ポリブチレンテレフタレート共重合体などの共重合体ポリエステル系、金属イオン架橋ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体系、エチレンとアクリル酸およびメタクリル酸との共重合体系、ポリエーテルウレタン系等の樹脂、およびこれらの変性物の少なくともひとつを30%以上含む樹脂等であり、保護層15には、前記表面処理に用いるリン酸塩、クロム酸塩、フッ化物系化合物または、有機ケイ素化合物、有機チタン系化合物、有機アルミ系化合物等を含有させても良い。

また、これらの保護層15には、リン酸塩系皮膜形成物質（リン酸亜鉛系、リン酸鉄系、リン酸マンガン系、リン酸カルシウム系、リン酸クロム系、リン酸チタン系、リン酸錫系、リン酸シリカ系）やクロム酸系皮膜形成物質（クロム酸クロム系、クロム酸シリカ系）やフッ化物系皮膜形成物質（フッ化チタン系、フッ化亜鉛系）やアルミ箔表面の接着性向上物質（カップリング剤：シラン系カップリング剤、有機チタン系カップリング剤、有機アルミ系カップリング剤）を含有させることもできる。

また、適宜、酸化珪素（化学式： SiO_2 ）、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジंकクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛などを添加することによっても耐薬品性、耐有機溶剤性をさらに向上させることができる。

本発明においては、バリア層12または前記保護層15と最内層14との間に中間層13を設けても良い。中間層13を設けることによって、前記バリア層12の保護と、製袋の際のヒートシールの熱と圧力によってヒートシール層である

最内層 1 4 が薄くなり、電極 3 とアルミニウム（バリア層 1 2 と接触（短絡発生））することを防止することができる。

また、中間層 1 3 は電池の環境適性（耐熱性、耐寒性）を安定化するために積層体としてもよいが、その場合の各層は厚さ 10 μm 以上、融点は 80 $^{\circ}\text{C}$ 以上であって、好ましくは 12 から 25 μm のポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、フッ素系樹脂または、これらの変性物および混合物から形成される少なくとも 1 層を含むものとする。

前記ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリカーボネートおよびこれらの共重合体または変性物が挙げられる。また、前記ポリオレフィン系樹脂としては、ポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、シングルサイト系触媒を用いて重合したエチレン- α -オレフィン共重合体、金属イオン含有ポリエチレン、エチレンとメタクリル酸またはアクリル酸誘導体の共重合体、ポリブテン、不飽和カルボン酸グラフトとポリエチレン、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテンおよびこれらの変性物が挙げられる。

また、前記フッ素系樹脂としては、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、エチレンテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等が挙げられる。これらの樹脂は延伸または未延伸の状態のどちらでも用いることができる。

また、中間層 1 3 は単層のみでなく、第 1 中間層 1 3 a と第 2 中間層 1 3 b とを有する多層化構造とすることもできる。中間層 1 3 を多層化する場合は、その形成を共押出し法によって積層してもよく、また、各層をドライラミネーション法を用いて積層してもよい。さらに、押出しラミネーション法を用いて積層してもよい。

図3は、中間層を第1中間層13aと第2中間層13bとの2層とし、ドライラミネーションにより貼り合わせた例である。

例えば、中間層13を共押し出し法により多層化する場合は、以下に示すような2層以上の層構成からなり、各層の厚さが10から100 μ m、好ましくは15から25 μ mである。具体的には、以下に示す1)から9)のような層構成を挙げることができる。なお、記載は、略号を用い、バリア層側から最内層側に向かって記載している(以下、同様)。

[略号 PEa:不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、HDPE:高密度ポリエチレン、PPa:不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、PP:ポリプロピレン、PMa:不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン、TPX:ポリチメルペンテン]

- 1) PEa/HDPE
- 2) PPa/PP (融点120℃以上、好ましくは135℃以上)
- 3) PMa/TPX (融点120℃以上、好ましくは135℃以上) 又はHDPEまたはPP
- 4) PEa又はPPa/PMa (2層)
- 5) PEa又はPPa/PMa/PEa又はPPa (3層)
- 6) PEa又はPPa/PMa/PMa (3層)
- 7) PEa又はPPa/PMa/TPX/PMa (4層)
- 8) PEa又はPPa/PMa/TPX/PMa/PEa又はPPa (5層)
- 9) PEa又はPPa/PMa/PEa又はPPa (3層)

また、中間層13をドライラミネーション法により多層化する場合は、中間層13が接着剤を含む3層以上の構成からなり、各層の厚さが10 μ mから100 μ m、好ましくは15~25 μ mである。具体的には、以下のような1)から9)のような層構成を挙げることができる。以下の構成例において1部に、ドライラミネーションを用いた接着剤層が形成されている。

[略号 PET:ポリエチレンテレフタレート、PBT:ポリブチレンテレフタレート、PEN:ポリエチレンナフタレート、FR:フッ素系樹脂]

- 1) PEa又はPPa又はPMa/HDPE
- 2) PEa又はPPa又はPMa/PP (融点120℃以上、好ましくは135℃以上)
- 3) PEa又はPPa又はPMa/TPX
- 4) PEa又はPPa又はPMa/PMa (融点135℃以上、ビカット軟化点が110℃以上)
- 5) PEa又はPPa又はPMa/PET
- 6) PEa又はPPa又はPMa/PBT
- 7) PEa又はPPa又はPMa/PEN
- 8) PEa又はPPa又はPMa/FR
- 9) PEa又はPPa又はPMa/HDPE、又はPP、TPX、PMa、PET、PBT、PEN、FRのいずれかの材質/PEa又はPPa又はPMa

上記多層の中間層13の各層間をドライミネーション法で積層する場合の接着層は、後述する本発明の積層体のバリア層よりも最内層面側に用いる接着剤を用いたものとする。

本発明におけるリチウム電池用包装材料の最内層14は、最内層14同士がヒートシール性を有するとともに、図4(e)に示すように、電極3である金属に対してもヒートシール性を示し、かつ、内容物により変質、劣化しない材質を検討した結果、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン、金属イオン架橋ポリエチレン、エチレン又はプロピレンとアクリル酸誘導体、またはメタクリル酸誘導体との共重合体およびこれらの変性物又は混合物から形成される。

最内層14の厚さは10～100μm、また最内層を形成する樹脂の融点が70℃以上、ビカット軟化点が60℃以上のものが好ましい。特に前記不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系樹脂は、電極3との接着性、耐熱性、耐寒性、加工適性（パウチ化、エンボス成形性）のいずれにも適している。

最内層14の厚さが10μm未満では、電極3をヒートシールした時、電極端部に隙間ができ、バリア性がなくなる。最内層の厚さが100μmを超えても、ヒートシール強度は変わらず、積層体としての厚さが増して、本発明の課題であ

る省スペースに逆行する。

また、融点、ビカット軟化点が低い場合、耐熱性、耐寒性がなくなりフィルム同士および電極 3 との接着強度が低下し破袋する。

また、本発明におけるリチウム電池用包装材料の最内層 14 としては、次のような樹脂を用いることができる。

ポリプロピレン系としては、

(1) ホモタイプポリプロピレン（融点 150℃以上、ビカット軟化点 140℃以上）

(2) エチレン-プロピレン共重合体（融点 110℃以上、ビカット軟化点 100℃以上）

・ランダムタイププロピレン

・グラフトタイププロピレン

また、ポリエチレン系としては、

(3) 融点 90℃以上、ビカット軟化点 80℃以上の低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体、シングルサイト系触媒を用いて重合したエチレン- α -オレフィン共重合体

(4) 酸変性ポリオレフィン（融点 90℃以上、ビカット軟化点 80℃以上）

イ) エチレン・酢酸ビニル共重合体

ロ) 金属イオン架橋ポリエチレン、金属イオン架橋ポリプロピレン

ハ) 不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィンおよびこれらの変性物

・不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン

・不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン

・不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン

ニ) エチレンまたはプロピレンとメタクリル酸誘導体、またはメタクリル酸誘導体との共重合物

・エチレン-メタクリル酸メチル共重合体 (EMA)

・エチレン-メタクリル酸エチル共重合体 (EMA)

- ・エチレン-アクリル酸メチル共重合体 (E M A A)
- ・エチレン-アクリル酸エチル (E E A)
- ・エチレン-アクリル酸共重合体 (E A A)
- ・プロピレン-メタクリル酸エチル (P M A)
- ・プロピレン-アクリル酸エチル (P A A)

また、最内層は、前記各種の樹脂、その変性物、並びに前記樹脂を含む混合物からなる単層でもよいが、2層以上の複層であってもよい。

本発明の積層体10の最外層11、バリア層12、或いは最外層11、バリア層12、中間層13、最内層14の各層の形成または各層間の積層方法等は、具体的にはTダイ法、インフレーション法、共押し出し法などを用いて製膜することができ、必要に応じて、コーティング、蒸着、紫外線硬化、電子線硬化などの技法により2次膜を形成してもよく、また、貼り合わせは、ドライラミネーション、押し出しラミネーション、共押し出しラミネーション、サーマルラミネーション（熱ラミネーション）等の方法により積層化しうる。

前記ドライラミネーションをする場合であって、前記バリア層よりも外側における積層においては、通常のドライラミネート接着剤を用いて積層してもよい。ただし、バリア層よりも最内層側においてドライラミネーションをする場合には後述のような組成の接着剤を用いることが好ましい。

リチウム電池用外装体を形成する積層体10の構成がドライラミネート法による接着である場合に、リチウム電池1の電解質成分であるカーボネート系溶剤による層間剥離およびリチウム塩と水との反応により発生するフッ化水素酸によるバリア層最内層側表面での接着面剥離などの課題に対して、本発明者らは鋭意研究の結果、前記積層体のバリア層よりも内側における各層の接着をドライラミネートする際の接着剤の成分を次のような組成とすることによって、前記層間剥離、バリア層表面での接着面剥離のない耐熱性に優れた積層体とすることができた。

その接着剤とは主剤と硬化剤とからなり、主剤が、セバシン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、オクタン二酸、ノナン二酸、ウンデカン二酸、パルミチン酸を少なくとも2種以上含む酸成分と、エチレングリコール、ヘキサングリコール、ジエ

チレングリコールを少なくとも1種含むアルコール成分とからなるポリエステル系樹脂と、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とのブレンドからなり、硬化剤がポリイソシアネート成分(TDI、MDI、IPDI、HDI、XDI)からなるものである。また、これらの接着剤には適宜、酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジंकクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛などを添加することも耐薬品性、耐有機溶剤性をさらに向上させる。

次に本発明の積層体の各層を積層化する方法として、3層構成の場合、代表的に次の2方法、すなわち、

(1) 最外層とバリア層とを押出しラミネーションまたは、熱ラミネーションし、得られた積層体のバリア層側と最内層とをドライラミネーションする

(2) 最外層、バリア層、最内層とをドライラミネーションする。

前記ドライラミネーションは、本発明に記載の組成による接着剤を用いるものとする(以下、同様)。

また、4層構成の場合、積層化する方法として、代表的に次の2方法、すなわち、

(1) 第1基材として、最外層とバリア層とを任意の方法によってラミネーションし、得られた積層体のバリア層側と中間層/最内層からなる第2基材とをそれぞれ準備しドライラミネーションする。中間層と最内層とをドライラミネーションする場合は、本発明に記載の組成による接着剤を用いるものとする。

(2) 最内層、バリア層、中間層、最内層のそれぞれを、すべてをドライラミネーションで貼り合わせる。この場合には、バリア層と中間層、中間層と最内層とのドライラミネーションに用いる接着剤を本発明に記載の組成によるものとする。

本発明においては、いずれの方法を用いてもよい。

また、中間層13には、気体、液体、イオン透過防止薄膜層としてスパッタリング法、化学蒸着法、物理的蒸着法を用いアルミニウム層のような金属薄膜層、酸化アルミや酸化錫のような金属酸化物層、コーティング法を用い塩化ビニリデン層等を形成することで、さらに、バリア層に対する電解質構成物質の透過を防

止し安定した接着性を持たせることができる。

(実施例)

本発明の積層体の層構成を、パウチタイプ、エンボスタイプとしてそれぞれ具体的に説明する。説明に用いた略号等は次の通りである。

〔略号 DL：ドライラミネート、TL：熱ラミネート、AL：アルミニウム、Ny：ナイロン、RAM-PP：ランダム重合されたポリプロピレン、HOMO-PP：ホモタイプポリプロピレン、//：共押し出し、Tr-Ac：リン酸塩処理、Tr-Co-PAc-cr：炭酸カルシウム添加リン酸クロム酸処理、略号の後の（ ）内の数字は層の厚み μm 〕

なお、ドライラミネートに用いた接着剤はそれぞれ次の組成のものである。

DL-1：ポリエーテルを主成分とした接着剤、タケラックA-969V/A-5（武田薬品工業株式会社製 商品名）

DL-2：成分構成は、主剤としては、ポリエステルポリウレタン樹脂がセバシン酸、イソフタル酸、テレフタル酸からなるカルボン酸とエチレングリコール、ヘキサンジオールからなるグリコール、イソシアネート（IPDI）およびビスフェノールAからなるエポキシ樹脂からなり、また、硬化剤としては、トリメチロールプロパン、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、1,3-ブタンジオールからなるグリコール、イソシアネート（TDI）、他（TDA）からなるものを用いた。

パウチタイプ仕様としては、例えば次の3例を挙げることができる。

〔実施例1〕 二軸延伸ポリエステルフィルム（12 μm ）とアルミニウム（20 μm ）とを接着剤DL-1を用いたドライラミネーション法により積層し、前記アルミニウム面に二軸延伸ポリエステルフィルム（12 μm ）、さらに、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレンフィルム（50 μm ）を接着剤DL-2を用いたドライラミネーション法により積層体（1）を得た。

(1) PET (12) /DL-1/AL (20) /DL-2/PET (12) /DL-2/PPa (50)

〔実施例 2〕 二軸延伸ポリエステルフィルム（ $12\mu\text{m}$ ）とアルミニウム（ $20\mu\text{m}$ ）とを接着剤 DL-1 を用いたドライラミネーション法により積層しラミネート A とし、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン（ $20\mu\text{m}$ ）と二軸延伸ポリエステルフィルム（ $12\mu\text{m}$ ）と不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレンフィルム（ $50\mu\text{m}$ ）とを接着剤 DL-2 を用いドライラミネーション法により貼り合わせラミネート B とし、前記ラミネート A のアルミニウム面とラミネート B の不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン（ $20\mu\text{m}$ ）面とを、温度 220°C 、圧力 0.5Mpa 、ライン速度 30メートル/分 の条件により熱ラミネーション法により貼り合わせて積層体（2）を得た。

(2) PET (12) / DL-1 / AL (20) / TL / PPa (20) / DL-2 / PET (12) / DL-2 / PPa (50)

〔実施例 3〕 アルミニウム（ $20\mu\text{m}$ ）をリン酸塩処理により耐酸性改質皮膜を形成した後、二軸延伸ポリエステルフィルム（ $12\mu\text{m}$ ）と接着剤 DL-1 を用いてドライラミネートしてラミネート A とし、ランダムタイプポリプロピレンとホモタイプポリプロピレンとを共押し出し法により製膜し、前記ラミネート A のアルミニウム面と前記共押し出し法により製膜されたランダムポリプロピレン面とを接着剤 DL-2 を用いてドライラミネーション法により貼り合わせて積層体（3）を得た。

(3) PET (12) / DL-1 / AL (20) Tr-Ac / DL-2 / RAM-PP (5) // HOMO-PP (25)

また、エンボスタイプ仕様としては、次の 3 例を挙げることができる。

〔実施例 4〕

二軸延伸ポリエステルフィルム（ $12\mu\text{m}$ ）、二軸延伸ポリナイロンフィルム（ $15\mu\text{m}$ ）、アルミニウム（ $50\mu\text{m}$ ）とを順次接着剤 DL-1 を用いてドライラミネーション法により貼り合わせてラミネート A とし、前記ラミネート A のアルミニウム面に、接着剤 DL-2 を用いてポリエステルフィルム（ $16\mu\text{m}$ ）、不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン（ $50\mu\text{m}$ ）とをドライラミネーション法により順次貼り合わせて積層体（4）を得た。

(4) PET (12) /DL-1/Ny (15) /DL-1/AL (50) /DL-2/PET (16) /DL-2/PEa (50)

〔実施例5〕 二軸延伸ポリエステルフィルム ($12\mu\text{m}$)、二軸延伸ナイロンフィルム ($15\mu\text{m}$)、アルミニウム ($50\mu\text{m}$) とを順次接着剤DL-1を用いてドライラミネーション法により積層しラミネートAとし、前記不飽和カルボン酸グラフトポリエチレンフィルム ($20\mu\text{m}$) と二軸延伸共重合ポリエステルフィルム ($16\mu\text{m}$) と不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン ($50\mu\text{m}$) とを接着剤DL-2を用いドライラミネーション法により貼り合わせてラミネートBとし、前記ラミネートAのアルミニウム面と前記ラミネートBの不飽和カルボン酸グラフトポリエチレンフィルム ($20\mu\text{m}$) 面とを、温度 230°C 、圧力 0.3Mpa 、ライン速度 25メートル/分 の条件により熱ラミネーション法により貼り合わせて積層体 (5) を得た。

(5) PET (12) /DL-1/Ny (15) /DL-1/AL (50) /TL /PEa (20) /DL-2/PET (16) /DL-2/PEa (50)

〔実施例6〕 ポリエステルフィルム ($6\mu\text{m}$)、二軸延伸ナイロンフィルム ($15\mu\text{m}$)、炭酸カルシウム添加リン酸クロム酸処理を施したアルミニウム ($50\mu\text{m}$) を接着剤DL-1を用いて順次ドライラミネーション法により貼り合わせてラミネートAとし、別にランダムタイプポリプロピレンとホモタイプポリプロピレンとを共押し出し法により製膜し、前記ラミネートAのアルミニウム面と前記共押し出し法により製膜されたランダムポリプロピレン面とを接着剤DL-2を用いてドライラミネーション法により貼り合わせて積層体 (6) を得た。

(6) PET (6) /DL-1/Ny (15) /DL-1/AL (50) Tr-CO-PAC-cr /DL-2/RAM-PP (5) //HOMO-PP (25)

上記層構成の、(4) (5) における中間層としてのPET (16) はポリエチレンテレフタレート共重合体である。

そして、(1) ~ (6) に示した層構成において、バリア層よりも最内層面側を積層するドライラミネート層DL-2は、前記本発明に記載の接着剤組成によ

る積層とし、バリア層より外側を積層するドライラミネート層DL-1は、通常の組成の接着剤を用いた。

前記積層体(1)～(6)を用いて、リチウム電池用包装材料として、リチウム電池本体を密封し、各種のテストを実施したが、リチウム電池外装体として求められている性能を充たす積層体であった。

本発明の接着剤組成による積層体を用いてリチウム電池の包装材料とすることによって、リチウム電池の中に含まれるカーボネート系溶剤による接着層でのデラミ、さらに、リチウム電池のリチウム塩とリチウム電池内に浸入した水分との反応により生成するフッ化水素酸によるバリア層の最内装面側での剥離がなくなった。本発明の包装材料によって形成されるパウチタイプの外装体により、リチウム電池自体がフレキシビリティを持ち、金属管を用いるより軽量化が可能となり、かつ、トータル層厚を薄くすることができ、電池として省スペース化が可能となった。特に、リチウム電池用包装材料としてバリア性に優れ、該バリア性を長期に維持することができ、耐熱性、耐寒性、耐内容物性等に優れた包装材料とすることができた。

第7の実施の形態

次に本発明による第7の実施の形態について、説明する。第7の実施の形態は図1乃至図6により説明した第6の実施の形態において、積層体の構成が異なるのみであり、他は第6の実施の形態と略同一である。第7の実施の形態において、第6の実施の形態と同一部分は同一符号を符して詳細な説明を省略する。

以下、図1乃至図6により説明する。保護層15には、リン酸塩系皮膜形成物質(リン酸亜鉛系、リン酸鉄系、リン酸マンガン系、リン酸カルシウム系、リン酸クロム系、クロム酸シリカ系)やフッ化物系皮膜形成物質(フッ化チタン系、フッ化亜鉛系)やアルミ箔表面の接着性向上物質(カップリング剤: シラン系カップリング剤、有機チタン系カップリング剤、有機アルミ系カップリング剤)を含有させることもできる。

また、適宜、酸化珪素(化学式: SiO_2)、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜

鉛化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジンククロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛などを添加することも耐薬品性、耐有機溶剤性をさらに向上させる。特に、酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜鉛化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジンククロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛などは電解液と水分の反応で発生するフッ化水素（化学式：HF）と化学反応を起こしフッ化水素を吸収、吸着する効果があり、各層、特にバリア層（アルミニウム）に対するフッ化水素の腐食を防止する効果がある。

本発明におけるリチウム電池用包装材料の最内層14は、オレフィン系樹脂、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン、金属イオン架橋ポリエチレン、エチレンまたはプロピレンとアクリル酸誘導体、またはメタクリル酸誘導体との共重合体、およびこれらの変性物または混合物から形成される。最内層の厚さは、20 μ m以上、また最内層を形成する樹脂の融点が70℃以上、ビカット軟化点が60℃以上が好ましい。

さらに、最内層14はパウチタイプ、エンボスタイプともに熱溶着法により電極タブをサンドイッチした状態で密封系を形成する。ところが、熱溶着部分の最内層としてのオレフィン樹脂は、その特性から脆くなり、簡単にクラック、ピンホールが発生し易くなる。また、熱溶着時、電極用タブの端部部分は、前記タブの厚さ分最内層を潰すことでピンホールの発生をなくしているが、最内層の耐熱性を上げるために融点が高いオレフィン系樹脂の単層とすると、高温、高圧、長時間溶着する必要がある。この場合、熱溶着自体が内容物である電池の特性を低下させたり、また包装材料の他の構成層、例えば最外層のポリエステルやナイロンが熱収縮を起こしたりすることで包装材料としての機能低下を起こす。

本発明の前記課題を解決するために、本発明者らは、種々研究の結果、最内層を第1層14aと第2層14bとからなる多層化構成とすることにより、前記課題に効果のあることを見だし本発明を完成するに至った。最内層の多層化は、具体的には、

- (1) オレフィン系樹脂およびこれらの変性物／不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン

(2) オレフィン系樹脂およびこれらの変性物／エチレンとアクリル酸誘導体、または、エチレンとメタクリル酸誘導体共重合体

(3) オレフィン系樹脂およびこれらの変性物／金属イオン架橋ポリエチレン、金属イオン架橋ポリプロピレン

等の構成の最内層とすることである。

前記、代表的なオレフィン系樹脂としては

a) ポリプロピレン系としては、

1) ホモタイプポリプロピレン（融点150℃以上、ピカット軟化点140℃以上）

2) エチレン－プロピレン共重合体（融点110℃以上、ピカット軟化点100℃以上のランダムタイププロピレンまたはグラフトタイププロピレン）

b) ポリエチレン系としては、

3) 融点90℃以上、ピカット軟化点80℃以上の低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、エチレン－プロピレン－ジエン共重合体、エチレン－プロピレン－ブテン共重合体、シングルサイト系触媒を用いて重合したエチレン－ α ・オレフィン共重合体

また、酸変性ポリオレフィン（融点90℃以上、ピカット軟化点80℃以上）としては、

イ) エチレン－酢酸ビニル共重合体

ロ) 金属イオン架橋ポリエチレン、金属イオン架橋ポリプロピレン

ハ) 不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテン等の不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィンおよびこれらの変性物。

ニ) エチレンまたはプロピレンとアクリル酸誘導体、またはメタクリル酸誘導体との共重合体として、エチレン－メタクリル酸メチル共重合体（EMMA）、エチレン・メタクリル酸エチル（EMA）、エチレン－アクリル酸メチル共重合体（EMAA）、エチレン－アクリル酸エチル（E

E A)、エチレン・アクリル酸共重合体 (E A A)、プロピレンーメタクリル酸エチル (P M A)、プロピレンーアクリル酸エチル (P A A) 等を挙げることができる。

最内層 1 4 の多層化のさらに具体例としては、次のような構成を挙げることができる。

- (1) 低密度ポリエチレンまたは線状低密度ポリエチレン／エチレンとメタクリル酸またはアクリル酸誘導体との共重合体
- (2) エチレンープロピレン共重合体／プロピレンとメタクリル酸またはアクリル酸誘導体との共重合体
- (3) 低密度ポリエチレンまたは線状低密度ポリエチレン／金属架橋ポリエチレン
- (4) エチレンープロピレン共重合体／金属架橋ポリプロピレン
- (5) ランダムプロピレン系／不飽和カルボン酸グラフトホモタイププロピレン
- (6) グラフトプロピレン系／不飽和カルボン酸グラフトホモタイププロピレン
- (7) ホモプロピレン系／不飽和カルボン酸グラフトランダムタイプ、またはグラフトタイププロピレン
- (8) ランダムまたはグラフトプロピレン系／ホモプロピレン系
- (9) エチレンープロピレン共重合体／ポリエチレン／エチレンープロピレン共重合体
- (10) エチレンープロピレン共重合体／ポリエチレン／不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン

本発明のリチウム電池用包装材料の最外層、バリア層、最外層、或いは最外層、バリア層、中間層、最内層の各層の形成または各層間の積層方法は、具体的には T ダイ法、インフレーション法、共押し出し法などを用いて製膜することができ、必要に応じて、コーティング、蒸着、紫外線硬化、電子線硬化等の方法によって 2 次膜を形成してもよい。

また、貼り合わせは、ドライラミネーション、押し出しラミネーション、共押し出しラミネーション、サーマルラミネーション (熱ラミネーション) 等の方法

により積層化し得る。

前記、ドライラミネーションをする際には、ポリエステル系、ポリエチレンイミン系、ポリエーテル系、シアノアクリレート系、ウレタン系、有機チタン系、ポリエーテルウレタン系、エポキシ系、ポリエステルウレタン系、シミド系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、シリコン系の各種接着剤を用いることができる。ただし、本発明の積層体のバリア層よりも最内層面側の積層をドライラミネーションする場合には、前記組成の接着剤を用いる。

リチウム電池用外装体を形成する積層体の構成がドライラミネート法による接着である場合に、リチウム電池の電解質成分であるカーボネート系溶剤による層間剥離およびリチウム塩と水との反応により発生するフッ化水素によるバリア層最内層側表面での接着面剥離その課題に対して、鋭意研究の結果、前記積層体のバリア層よりも内側における各層の接着をドライラミネートする際の接着剤の成分を次の組成とすることによって、前記層間剥離、バリア層表面での接着面剥離のない積層体とすることができた。

その接着剤は主剤と硬化剤とからなり、主剤が、セバシン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、オクタン二酸、ノナン二酸、ウンデカン二酸、バルミチン酸を含むカルボン酸とエチレングリコール、ヘキサングリコール、ジエチレングリコール等のグリコールとIPDIなどのイソシアネートとからなり、硬化剤がトリメチロールプロパン、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールグリセリン、1, 3-ブタングリコール等のグリコールとTDI等のイソシアネートとTDA等からなるものである。

また、これらの接着層には適宜、酸化珪素（化学式： SiO_2 ）、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジंकクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛などを添加することも耐薬品性、耐有機溶剤性をさらに向上させる。特に、酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジंकクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛などは電解液と水分の反応で発生するフッ化水素（化学式： HF ）と化学反応を起こし、フッ化水素を吸収、吸着する効果がある。

本発明の積層体において、バリア層よりも最内層側の各層を接着するドライラミ接着剤としては、前記組成とする。但し、バリア層よりも外側の積層をドライラミする場合は、通常の接着剤を用いてもよい。

また、各層を前記押し出しラミネーションにより積層する場合、接着する各層間の接着力を安定化する接着促進化方法として、各層の接着面にポリエステル系、ポリエーテル系、ウレタン系、ポリエーテルウレタン系、ポリエステルウレタン系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、ポリエチレンイミン系、シアノアクリレート系、有機チタン化合物系、エポキシ系、イミド系、シリコン系およびこれらの変性物、または混合物等の樹脂を $1\mu\text{m}$ 程度塗工したり、オゾン処理等による表面活性化処理を行うことができる。

また、前記押し出しラミネーションあるいは熱ラミネーションをする際の樹脂として不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィンを用いることによって、接着性ととともに耐内容物性も向上する。

(実施例)

以上に説明した本発明の積層体の層構成を、パウチタイプ、エンボスタイプとしてそれぞれ具体的に示すと

パウチ仕様としては、

(略号：PET：ポリエステル、DL：ドライラミネーション、TL：熱ラミネーション、AL：アルミニウム、PP：ポリプロピレン、Tr-Ac：リン酸塩による表面処理、RAM-PP：ランダム重合されたポリプロピレン、HOMO-PP：ホモタイプポリプロピレン、Tr-Co-Ac-cr：炭酸カルシウム添加リン酸クロム処理、PPa：不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、Ny：ナイロン、Ac：アクリル樹脂、//：共押し出し法による積層部、()の数字は層の厚みを示す、 μm)

また、以下の実施例において使用したドライラミネート用接着剤は、次の通りである。

DL-1：ポリエーテルを主成分とした接着剤、タケラックA-969V/A-5 (武田薬品工業株式会社製 商品名)

DL-2：成分構成は、主剤としては、ポリエステルポリウレタン樹脂がセバシン酸、イソフタル酸、テレフタル酸からなるカルボン酸とエチレングリコール、ヘキサングリコールからなるグリコール、イソシアネート（IPDI）およびビスフェノールAからなるエポキシ樹脂からなり、また、硬化剤としては、トリメチロールプロパン、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、1,3-ブタンジオールからなるグリコール、イソシアネート（TDI）、他（TDA）からなるものを用いた。

〔実施例1〕

二軸延伸ポリエステルフィルム（12 μm ）とアルミニウム（20 μm ）とを接着剤DL-1を用いてドライラミネーション法により貼り合わせてラミネートAとし、別に、ランダムタイプポリプロピレンと不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレンとを共押し出し法により製膜し、前記ラミネートAのアルミニウム面と二軸延伸ポリエステルフィルム（12 μm ）、前記共押し出し法により製膜されたランダムタイプポリプロピレン面とを接着剤DL-2を用いてドライラミネーション法により貼り合わせて積層体（1）を得た。

(1) PET (12) / DL-1 / AL (20) / DL-2 / PET (12) / DL-2 / RAM-PP (30) / / PPa (20)

〔実施例2〕

二軸延伸ポリエステルフィルム（12 μm ）とアルミニウム（20 μm ）とを接着剤DL-1を用いてドライラミネーション法により積層しラミネートAとし、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン（20 μm ）と二軸延伸ポリエステルフィルム（12 μm ）と、ランダムタイプポリプロピレンと不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレンとを共押し出し法により製膜された共押し出しフィルムのランダムタイプポリプロピレン面とを接着剤DL-2を用いドライラミネーション法により積層しラミネートBとし、前記ラミネートAのアルミニウム面とラミネートBの不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン（20 μm ）面を温度250℃、圧力0.6 MPa、ライン速度20メートル／分の条件により熱ラミネー

ション法により貼り合わせて積層体（２）を得た。

（２） PET（１２）／DL－１／AL（２０）／TL／PPa（２０）／DL－
２／PET（１２）／DL－２／RAM－PP（２５）／／PPa（２５）

〔実施例３〕

アルミニウム（２０μm）をリン酸塩処理により耐酸性改質皮膜を形成した後、二軸延伸ポリエステルフィルム（１２μm）と前記アルミニウムとを接着剤DL－１を用いてドライラミネーション法により貼り合わせてラミネートAとし、別に、ランダムタイプポリプロピレンとホモタイプポリプロピレンとを共押し出し法により製膜し、前記ラミネートAのアルミニウム面と前記共押し出し法により製膜されたランダムタイプポリプロピレン面とを接着剤DL－２を用いてドライラミネーション法により貼り合わせて積層体（３）を得た。

（３） PET（１２）／DL－１／AL（２０）／Tr－Ac／DL－２／RA
M－PP（５）／／HOMO－PP（２５）

また、エンボス仕様としては、

〔実施例４〕

二軸延伸ポリエステルフィルム（１２μm）、二軸延伸ナイロンフィルム（１５μm）、アルミニウム（５０μm）を接着剤DL－１を用いて、順次ドライラミネーション法により貼り合わせてラミネートAとし、別に、ポリエチレンと不飽和カルボン酸グラフトポリエチレンとを共押し出し法により製膜し、前記ラミネートAのアルミニウム面と、ポリエステルフィルム（１６μm）、前記共押し出し法により製膜されたポリエチレン面とを接着剤DL－２を用いて、順次ドライラミネーション法により貼り合わせて積層体（４）を得た。

（４） PET（１２）／DL－１／Ny（１５）／DL－１／AL（５０）／DL
－２／PET（１６）／DL－２／PE（３０）／／PEa（２０）

〔実施例５〕

二軸延伸ポリエステルフィルム（１２μm）、二軸延伸ナイロンフィルム（１５μm）、アルミニウム（５０μm）とを接着剤DL－１を用いたドライラミネーション法により積層しラミネートAとし、不飽和カルボン酸グラフトポリプロ

ピレン (20 μm) と二軸延伸共重合ポリエステルフィルム (16 μm) と共押し出し法で製膜したポリエチレンと不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン (50 μm) のポリエチレン面側とを接着剤DL-2を用いドライラミネーション法により積層しラミネートBとし、前記ラミネートAのアルミニウム面とラミネーションBの不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン (20 μm) を温度200～250℃、圧力0.6Mpa、ライン速度25メートル/分の条件により熱ラミネーション法により貼り合わせて積層体(5)を得た。

(5) PET (12) /DL-1/Ny (15) /DL-1/AL (50) /TL
 P-Pa (20) /DL-2/PET (16) /DL-2/PE (25) /
 PEa (25)

〔実施例6〕

最外層面にアクリル樹脂 (3 μm) をコーティング法により形成した二軸延伸ナイロンフィルム (15 μm) のナイロン側と、炭酸カルシウム添加リン酸クロム酸処理をほどこしたアルミニウム (50 μm) を積層体DL-1を用いて順次ドライラミネーション法により貼り合わせてラミネートAとし、別に、ランダムタイプポリプロピレンとホモタイプポリプロピレンとを共押し出し法により製膜し、前記ラミネートAのアルミニウム面と、前記共押し出し法により製膜されたランダムタイプポリプロピレン面とを接着剤DL-2を用いてドライラミネーション法により貼り合わせて積層体(6)を得た。

(6) AC/DL-1/Ny (15) /DL-1/AL (50) /Tr-Co-
 Accr/DL-2/RAM-PP (5) //HOMO-PP (25)

前記エンボスタイプのPET (16 μm) はいずれも共重合タイプのポリエステルを用いる。また、前記DL-1に用いる接着剤は、特に限定しないが、DL-2においては、前記本発明において記載した組成の接着剤を用いるものとする。

前記積層体(1)～(6)を用いて、リチウム電池用包装材料として、リチウム電池本体を密封し、各種のテストを実施したが、リチウム電池外装体として求められている性能を充たす積層体であった。

本発明の積層体において、最内層を多層化することにより、金属接着性を有

する樹脂層の単層による最内層において問題となっていた最内層のクラックがなくなり、安定した密封性を得ることができた。また、リチウム電池自体がフレキシビリティをもち、金属缶を用いるより軽量化が可能となり、かつ、トータル層厚を薄くすることができ、電池として省スペース化が可能となった。特に、リチウム電池用包装材料としてバリア性に優れ、該バリア性を長期に維持し得ることができ、耐熱性、耐寒性、耐内容物性などに優れた包装材料とすることができた。

第8の実施の形態

以下、図10乃至図17により本発明の第8の実施の形態について説明する。

図10(a) - (d)は、本発明の包装形態の実施例を示す図であり、図10(a)は熱接着する2枚のフィルムを示す斜視図、図10(b)は熱接着により形成された包装袋体を示す図、図10(c)は図10(b)の X_1-X_1 部拡大断面図、図10(d)は図10(b)の X_2-X_2 部拡大断面図である。図11

(a) - (c)は、本発明の包装形態の別の実施例を示す図であり、図11

(a)は熱接着する成形シートおよび蓋材フィルムを示す斜視図、図11(b)は熱接着により形成されたブリスター包装体を示す図、図11(c)は図11(a)の X_3-X_3 部拡大断面図、図11(d)は図11(b)の X_4-X_4 部拡大断面図である。図12は、積層体の構成例を示す図であり、図12(a)は3層構成の積層体の例の断面図、図12(b)は4層構成の積層体の例の断面図である。

図13(a) (b)は、本発明の包装形態を外装体として用いるリチウム電池の実施例を示す斜視図である。図14(a) (b)は、バリア包装材料により密封された系と該系内への水蒸気などの浸入について模式的に示した図であり、図14(a)は密封系の断面図、図14(b)は図14(a)のY部の拡大図である。

図15(a) (b)は、本発明の包装用袋体の防湿性のテストに用いた袋であって、図15(a)はその平面図、図15(b)は図15(a)のZ-Z部断面図である。図16(a) - (d)'は、本発明の包装用袋をリチウム電池の外装体としてパウチタイプの包装形式に用いる場合の実施例であって、図17

(a) (a')は三方シールを示す図、図17(b) (b')は四方シールを示す図である。

す図、図17(c)(c')(d)(d')(e)(e')はピローのパウチであって、リチウム電池のタブの外装体からの別の取り出し位置を示したものである。図17(a)－(d)は、本発明の包装用袋体をリチウム電池の外装体としてエンボスタイプの包装形式に用いる場合の実施例であって、図17(a)は成形シートの斜視図、図17(a')は図17(a)のX-X部断面図、図17(b)は両面成形シートによる外装体の実施例を示す斜視図、図17(b')は図17(b)の断面図、図17(c)(d)はエンボスタイプの外装体におけるタブの別の取り出し位置を示したものである。

図12(a)-(b)に示すように本発明の積層体110、110'は、基材層111／バリア層112／熱接着性樹脂層113または基材層111／バリア層112／中間層115／熱接着性樹脂層113からなるもので、前記リチウム電池の電池包装用袋体（外装体）112等に用いるために、前記各層は、111、112、113、115は接着層114により接着されている。

基材層111は、ハード機器と接触するため、基本的に絶縁性を持つ樹脂層を用いるが、具体的には、フィルム担体、および加工時の体ピンホール性から厚さ6 μ m以上の延伸ポリエステルまたは延伸ナイロンフィルムが望ましい。

バリア層112としては、高度のバリア性が求められるが、具体的には、金属箔、バリウム樹脂層または、金属または無機酸化物の蒸着されたフィルム等が好ましい。前記金属箔としては、例えば、厚さ15 μ m以上、鉄含有量0.5%以上のアルミニウムが好適に用いられる。

バリア性フィルムとしては、塩化ビニリデンフィルム、アクリルニトリルフィルム、フッ素系樹脂フィルム等を用いることができる。また、バリア性を示す物質として、アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化珪素等の金属または無機酸化物を蒸着したフィルムを用いてもよい。

前記積層体110'は中間層115を有していてもよい。中間層115は、例えばリチウム電池の外装体の場合、リチウム電池本体121を外装体122に収納して、その周辺をヒートシールして熱接着部（ヒートシール部）124を形成する際に、タブTとバリア層112（金属箔）とが接触すること（短絡発生）を

防ぐため、厚さ10 μ m以上のポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ナイロン系樹脂、フッ素系樹脂を少なくとも1層含むことが望ましい。中間層115は単層のみでなく、多層化してもよい。このようにして包装用袋体122とリチウム電池本体121とからなるリチウム電池120が構成される。

熱接着性樹脂層113は、リチウム電池に用いる際には、電極（タブ）Tとの熱接着性、耐熱性、耐寒性、加工適性（パウチ化、エンボス成形性）を必要とするため、厚さ20 μ m以上、融点80℃以上、ビカット軟化点が70℃以上の不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテンを含む不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系樹脂からなることが望ましい。

熱接着性樹脂層113として、厚さが20 μ m未満では、タブTを挟持してヒートシールする際、タブの両端に隙間ができ、この隙間が貫通ピンホールとなってバリア性がなくなる。また、融点、ビカット軟化点が低い場合、耐熱性、耐寒性がなくなり、熱接着性樹脂層同士、および、熱接着性樹脂層とタブとの接着強度が低下して破袋する可能性がある。

また、本発明の積層体を構成する各層111、112、113、115には、適宜、製膜性、積層化加工、最終製品2次加工（エンボス成形性、パウチ化）適性向上、安定化する目的のために、コロナ処理、プラスト処理、酸化処理、オゾン処理等の表面活性・不活性処理などを施したり、また、乾燥剤など吸湿・吸水付与物質、酸素・窒素などの気体遮断・吸着物質、難燃性付与物質、カーボン・界面活性剤、無機酸化物等の静電気防止・帯電防止性付与物質、導電性・電磁波シールド性付与物質など、無機・有機・金属樹脂には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、滑剤（脂肪酸アミド）、難燃化剤、無機および有機金属添加物の添加、または液状コーティングをしてもよい。

前記積層体110、110'による超高防湿性が求められる例として、前述のリチウム電池の外装体がある。リチウム電池の外装体として必要な気密性としては、次のような性能が求められる。

（1）水蒸気透過量：60℃、95%、1ヶ月で350ppm/7日以下

(2) 電解質充填後、60℃、1ヶ月保存後、各層間の接着強度が100g/15mm巾以上

(3) 電解液揮発量：60℃、1ヶ月で20mg以下

但し、前記(2)の各層間の接着強度は、電解質成分と外装体の内部に浸入する水分との反応により発生する物質による接着面の剥離により、防湿性が損なわれることのない要件であり、外装体としての防湿性に関係する要件である。また(3)の電解液揮発量は、内部からの成分の逸散を少なくすることであって、本発明の効果として期待できるものである。

包装用袋体(外装体)122内部への水蒸気の侵入は下記の要因が考えられる。

(a) 外装体122を構成する多層フィルム自体からの透過(ピンホール等も含む)、浸入

(b) 多層フィルムの熱接着加工時の熱接着部分からの侵入

前記(a)に起因する水蒸気の透過をゼロまたはゼロに近くするためには、積層体110、110'の構成要素であるバリア層112の材質と厚さ等の設計により、解決可能である。しかし、前記(b)に起因する水蒸気の透過は、熱接着性樹脂の断面がある限り、僅かではあるが水蒸気の包装袋の内部への透過、侵入は避けられない。

本発明者らは、熱接着により密封される包装形態における防湿性の向上に対し、種々の研究の結果、熱接着部124の厚さをシール前の厚さの1/2以下とすることにより、シール断面からの水蒸気の透過を画期的に減少させ得ることを見だし本発明を完成するに至った。

その具体的な包装形態は、包装用袋体122(リチウム電池の場合は外装体)を構成する積層体110、110'の熱接着性樹脂層113、つまり、最内層の樹脂において、熱接着後の厚さを少なくとも、熱接着前の両面の熱接着性樹脂層の厚さの和の1/2となっている包装形態である。

一般的には、熱接着する両面の熱接着性樹脂層113は同種、同厚さであるが、両面の熱接着性樹脂が異なる厚さであってもその和の1/2以下にすることで、端面からの水蒸気の透過はきわめて少なくなり、超高防湿包装に近いものとなる。

多層フィルム端面からの水蒸気透過量は、熱接着される部分、特に最内層 1 1 3 の接着体積に起因してくる。一般に F i c k の法則から高分子の透過量は水蒸気移動距離が同じであれば、その厚さに比例し、上記接着着部で想定した場合、接着面積が一定であれば、接着後の最内層 1 1 3 の厚さが小さい方が、より水蒸気の透過が少なくなる。具体的には、密封包装する包装形態において、前記熱接着性樹脂からなる厚さ D_0 の最内層を持つ多層フィルムで構成される包装材料の最内層同士を接着加工する場合に、接着部分の最内層の厚さ D が $1/2 D_0 > D$ となることであり、また、この範囲の厚さの熱接着部となるような熱接着条件とするものである。

熱接着性樹脂（最内層） 1 1 3 が一定の厚さであるならば、熱接着後の最内層 1 1 3 の厚さが小さくなることで、より接着部端面からの水蒸気の透過が小さくなり、外装体 1 2 2 内に侵入してくる水分を少なくできる。その結果、例えばリチウム電池の外装体 1 2 2 の場合においては、電池の構成要素である電解質の吸湿による発熱反応が抑えられ、安定した起電力を継続できる。

本発明の包装形態がパウチタイプにより実施される例としては、図 1 0 (a) に示すように、積層体 1 1 0, 1 1 0' の一方の部分 1 0 1 と他方の部分 1 0 2 のそれぞれの熱接着性樹脂面 1 1 3 を対向させてその周辺を熱接着して熱接着部 1 2 4 を形成することにより密封するものであって、該熱接着部 1 2 4 の接着前の状態は、図 1 0 (c) に示すように、熱接着の熱板 S による加圧前の熱接着性樹脂層の厚さは、それぞれ D_1 , D_2 であり、パウチの場合には、通常、 $D_1 = D_2$ である。本発明においては、図 1 0 (d) に示すように、熱接着によって溶着した熱接着性樹脂の熱接着部の厚さ D_0 が

$$D_0 < 1/2 (D_1 + D_2)$$

とするものである。

また、図 1 1 (a) に示す包装用袋体 1 2 2 は、内容物のエンボス部 1 0 5 を有する底材 1 0 4 と、蓋材 1 0 3 とを図 1 1 (b) に示すように周縁を熱接着して密閉して構成されたエンボスタイプと言われる包装用袋体である。エンボスタ

タイプの包装用袋体においては、底材 104 と蓋材 103 との材質は、それぞれの必要条件を勘案して設計される。ただし、図 11 (c) においては、その積層体の構成を同仕様と想定しているが、熱接着性樹脂層の厚みは異なるものとしている。つまり、蓋材 103 の熱接着性樹脂層の厚さを D_1 、底材 104 の熱接着性樹脂層の厚さを D_2 とし、底材 104 の熱接着性樹脂層の厚さ D_2 を特に厚いものとしている。

このエンボスタイプの包装用袋体においても本発明は適用可能であり、図 11 (d) に示すように底材 104 のフランジ部 106 が、蓋材 104 と熱接着して熱接着部 124 を形成したときに、熱接着によって溶着した熱接着性樹脂の熱接着部の厚さ D_0 が

$$D_0 < 1/2 (D_1 + D_2)$$

となる。

このエンボスタイプの包装用袋体の場合は、前記パウチタイプとは違い、蓋材 103 の熱接着性樹脂層と底材 104 の熱接着性樹脂層の厚さが異なることが多いが、本発明においては、前記の条件に熱接着部が形成されれば、その効果はパウチタイプと同じように期待できる。

本発明に用いる積層体の構成としては具体的には、次のような構成がある。以下に記載の構成は略号を用い、各層の後の () 内は各層の厚さ μm を示す。

[略号 PET: ポリエステル、AL: アルミニウム、POa: 不飽和カルボン酸グラフトポリマー、PE: ポリエチレン、ON: 延伸ナイロン、Co-PET: 共重合ポリエステル、Tr-EP: エポキシ樹脂による金属面の耐酸処理、Tr-EP-ME: エポキシ樹脂とメラミン樹脂による金属面の耐酸処理、TR-EP + POa: エポキシ樹脂と不飽和カルボン酸グラフトポリマーとのブレンド樹脂による金属面の耐酸処理、DL: ドライラミネーション、EC: 押出しラミネーション、TL: 熱ラミネーション、//: 共押出し]

《A》ドライラミネーションまたは押出しラミネーションにより構成される積層体の例

<パウチ仕様>

1. PET (12) /DL/ON (15) /DL/AL-Tr-EP (20) /DL/
PET (12) /DL/POa (50)
2. PET (12) /EC/PE (15) /EC/AL-Tr-EP (20) /DL/
PET (12) /DL/POa (50)
3. ON (15) /DL/AL-Tr-EP (20) /DL/PET (12) /DL/
POa (50)
4. ON (15) /EC/PE (15) /EC/AL-Tr-EP (20) /DL/P
ET (12) /DL/POa (50)
5. ON (12) /DL/AL-Tr-EP-ME (20) /DL/PET (12) /
DL/POa (50)
6. ON (12) /DL/AL-Tr-EP+POa (20) /DL/PET (12)
/DL/POa (50)

<エンボス仕様>

7. Co-PET (16) /DL/ON (15) /DL/AL-Tr-EP (20) /
DL/Co-PET (16) /DL/POa (50)
8. Co-PET (16) /EC/PE (15) /EC/AL-Tr-EP (20) /
DL/Co-PET (16) /DL/POa (50)
9. ON (25) /DL/AL-Tr-EP (40) /DL/Co-PET (16) /
DL/POa (50)
10. ON (25) /EC/PE (15) /EC/AL-Tr-EP (40) /DL/
Co-PET (16) /DL/POa (50)
11. ON (25) /DL/AL-Tr-EP-ME (40) /DL/Co-PET
(16) /DL/POa (50)
12. ON (25) /DL/AL-Tr-EP+POa (20) /DL/Co-PE
T (16) /DL/POa (50)

<パウチ仕様>

1. ON (15) /DL/AL-Tr-EP (20) /TL/POa (20) /DL/
PET (12) /DL/POa (50)

2. ON (15) /DL/AL-Tr-EP (20) /TL/POa (20) /EC/
PET (12) /DL/POa (50)
3. ON (15) /DL/AL-Tr-EP (20) /TL/POa (20) /EC/
PET (12) /EC/PET (12) /EC/POa (50)
4. ON (15) /DL/AL-Tr-EP (20) /TL/POa (20) //PM
a (20) //TPX (20) //PMa (20) //POa (50)
5. ON (15) /DL/AL-Tr-POa (20) /TL/POa (20) /DL
/PET (12) /DL/POa (50)
6. ON (15) /DL/AL-Tr-POa (20) /TL/POa (15) //P
P (15) //POa (50)
7. ON (15) /DL/AL-Tr-Tr-EP-ME (20) /TL/POa
(20) /EC/PET (12) /DL/POa (50)
8. ON (15) /DL/AL-Tr-Tr-EP+POa (20) /TL/POa
(20) /EC/PET (12) /DL/POa (50)

<エンボス仕様> (前記ドライラミネーション仕様におけるPET部がCo-PETになるだけなので、次の代表例の記載のみとする)

1. ON (25) /DL/AL-Tr-EP (40) /TL/POa (20) /DL/
Co-PET (16) /DL/POa (50)
2. ON (25) /DL/AL-Tr-EP (40) /TL/POa (20) /EC/
Co-PET (16) /DL/POa (50)
3. ON (25) /DL/AL-Tr-EP (40) /TL/POa (15) //PP
(15) /POa (50)

本発明の包装用袋体をリチウム電池の外装体として用いる場合、外装体122の形態は、パウチタイプまたはエンボスタイプが挙げられる。前記パウチタイプは、前述のピロータイプその他、図16(a)に示す三方シールタイプ、図16(b)に示す四方シールタイプのような形態がある。いずれの形態においても、熱接着部はタブ(電極)Tの一部を含む密封シールとなっており、タブTの一部が外装体122の外部に露出する。また、タブTは、図16(c)、図16

(d)あるいは、図16(e)に示すように、外装体122の熱接着部の任意の位置から外部に露出させてもよい。

また、エンボスタイプの外装体122の場合、外装体122は図11(a)(b)および図17(a)(a')(c)(d)に示すように、リチウム電池本体121の収納部となるエンボス部105を有する底材104と、底材104のフランジ部106に密着される蓋材103とからなっている。底材104および蓋材103の最外層111および／または中間層115に用いるポリエステル系樹脂をポリエチレンテレフタレート共重合体またはポリブチレンテレフタレート共重合体とし、フィルム化における延伸倍率を小さくすることが好ましい。前記共重合体とすることによって、底材の成形形状がシャープとなり、また、容器とした時、図17(a')に示す開口部巾(T)と深さ(D)が $D/T=1/50$ 以上で、かつ、側面テーパ θ が 130° 以下とすることが可能となり成形がし易い。また、バリア層112としてアルミニウムを用いる場合には、成形によるピンホールの発生の心配のない厚さとして、その厚さを $30\mu\text{m}$ 以上とすることが望ましい。蓋材103はエンボスをしないために、共重合体にする必要はない。エンボス部105を有する底材104には、底材用の積層体を用いる。

なお、図17(b)(b')に示すように、外装体122をエンボス部105を有する一対の底材104から構成してもよい。

リチウム電池の外装体122をエンボスタイプにすることによって電池本体121の収納性がよくなる。なお、エンボスタイプの外装体122におけるタブTについても、パウチタイプと同様に、図16(c)(c')(d)(d')

(e)に示すように、外装体122のヒートシール部124の任意の位置から外部に露出させてもよい。

(実施例)

本発明の包装用袋の効果を確認するために、熱接着による熱接着性樹脂層の厚さを変えたサンプルを下記のように作成して、実際の防湿性の向上を確認した。

<包装材料の作成>

図15(b)に示すように $25\mu\text{m}$ の2軸の延伸ナイロンフィルム111と、

50 μm のアルミニウム112とをドライラミネーションし、さらに、熱接着性樹脂層113として30 μm のキャストポリプロピレンフィルムとを順次ドライラミネーション法により貼り合わせて3層の積層体110を作成した。

ON 25 μm /DL/AL 50 μm /DL/CCP 30 μm

<袋体形状>

袋体の形状としては、図15 (a) に示すサイズの3方シール袋体122とし、ヒートシール部124a, 124bを、各5mm巾に形成し、内容物を封入後、ヒートシール部124cの部分で20mmのヒートシール巾にて密封シールをした。

因みに、ヒートシール部124a, 124bは、本実施例における設定の厚みのヒートシール層として袋体を用意し、内容物を封入後の密封ヒートシール部124cのヒートシール層の厚みを20 μm 程度とし、かつヒートシール巾を20mmとして、本実施例の目的である、ヒートシール端面からの水蒸気の透過の要素を少なくし、実質的には、ヒートシール部7a, 7bの端面からの水蒸気透過としての比較実験とした。

<サンプルの作成>

前記の仕様の袋体122をヒートシールによって形成する際に、ヒートシールバーの温度および圧力をコントロールすることにより、ヒートシール後の前記キャストポリプロピレンの厚さを変えたものをサンプルとして作成した。

Na 1 60 μm

Na 2 40 μm

Na 3 20 μm

<防湿性の確認・加速試験条件>

内容物として、DEC:ジエチルカーボン、DMC:ジメチルカーボン、EC:エチルカーボン 1:1:1の割合として封入し、80℃、90%RHの恒温恒湿槽に7日間放置後に、カールフィッシャー法により前記電解液中の水分含有率を測定した。

<結果>

サンプル	初期の水分含有率	加速試験後の水分含有率
No.1 60 μ m	50 PPM	450 PPM
No.2 40 μ m	50 PPM	350 PPM
No.3 20 μ m	50 PPM	250 PPM

シール部厚みが20 μ m増すごとに内容物（前記電解液）の水分含有率が100 PPM上昇した。

すなわち図14（a）（b）に示すように、一般に、熱接着部124を有する包装用袋体122における水分等のガスの外部からの浸入としては、次の3つのケースが想定される。すなわち、水分に影響されやすいリチウム電池本体121を密封する積層体110の非シール部分からの水蒸気の浸入（ W_2 ）と、熱接着部124において発生するピンホール等からの浸入（ W_3 ）と、熱接着部124の端面から熱接着性樹脂層113を透過して密封系内に浸入（ W_1 ）する場合が考えられる。このうち熱接着性樹脂層113を透過する可能性が非常に高い。

本発明によれば、上記のように、熱接着部124の厚さを上記のように規定したので、とりわけ熱接着部124の端面から浸入する水蒸気を未然に防止することができるので、包装用袋体122内への水分の侵入を防止することができる。

本発明の包装形態によって、少なくとも片面が熱接着性樹脂からなる積層体を用いて熱接着法により密封系を構成する包装体の熱接着部の前記熱接着性樹脂層の厚さを薄くすることによって、高度の防湿性を有する包装形態とすることができた。超高防湿性を必要とする食品、医薬品、化学品などの包装に広く利用できるものであり、特に、リチウム電池の外装体などに用いることにより、リチウム電池内への水蒸気の浸入による電池性能の低下、外装体の剥離などのトラブルの回避に効果があった。

第9の実施の形態

次に本発明の第9の実施の形態について、図18乃至図24により説明する。なお、本発明においてリチウム電池を包装した包装袋はリチウム電池のケース

(包装用袋体) となるものである。

図18は、本発明のリチウム電池の包装形態の実施例を示す図であって、図18(a)はリチウム電池とリチウム電池本体の斜視図、図18(b)は図18(a)の X_1-X_1 部断面図、図18(c)は図18(b)の Y_1 部拡大図である。図19は、本発明のリチウム電池の包装方法の実施例を説明するための図であり、図19(a)は製袋と電池本体の充填状態を示す斜視図、図19(b)は図19(a)の Y_2 部の拡大図である。図20(a)は図19(b)の X_2-X_2 部断面図、図20(b)は図19(b)の X_3-X_3 部断面図である。図21は、本発明のリチウム電池の別の包装方法の実施例を説明するための図である。図22は、本発明におけるケースの各種の形式を示す図である。図23は、本発明のケースを構成する積層体の実施例の材質を示す断面図である。

本発明のリチウム電池201の包装用袋体205としては、少なくとも片面がヒートシール性を有し、前記リチウム電池201としての機能を維持するために必要な各種保護性を持たせた積層体220からなるものである。

特に、外部からの水分の浸入は、電解質等との反応を引き起こし、リチウム電池201としての機能低下の原因となるために、包装用袋体205を形成する積層体の層構成として、少なくとも $20\mu\text{m}$ 以上の厚さのアルミニウム箔222を用いることが好ましい。

また、リチウム電池201は各種電気機器において利用されるが、図18(a)に示すように、リチウム電池201はリチウム電池本体202と袋体205とからなり、リチウム電池本体202は薄板状の基体部204と、その一辺に設けられた電極端子205を備えている。

本発明におけるリチウム電池のケース205としては、リチウム電池本体202を電極端子203の一部を露出させるだけで、その他は完全密封となるように被覆する必要がある。

本発明のリチウム電池201のケース205は、図19(b)及び図19(a)に示すように、リチウム電池201の電極端子203と反対側の後シール部208と電極端子203側の前シール部207とからなるヒートシール部(熱

接着部)を有し、前シール部207に延長して非シール部209が連結されている。非シール部209の両端には切り込み12が設けられている。

非シール部209は、図18(c)に示すように、それぞれ外側に折り返されて折り返し部110となる。そして、折り返し部110とその積層体220の重合面とを接着部211で接着することによって、電極端子203が突出しているケース205端面には、導電層であるバリア層222断面が露出しないことになり、前述の電極端子203とバリア層222の露出断面とのショートのおそれのない構造とすることができる(図23(a)(b)参照)。

切り込み12は、図19(b)に示すような、両端部を切り欠いた形状にしてもよい。切り込み212は、非シール部209を折り返し易くするものである。

本発明のリチウム電池の包装方法についてさらに説明する。図19(a)に示すように、包装用袋体205となる積層体220をロール状に繰り出し、筒状に成形しながら、リチウム電池本体202を供給し、背貼りシール部206を摘みシールする。この際、積層体220をリチウム電池本体202にタイトに密着させるために、シール直前において、合掌部に寄せることが望ましい。その方法は、図示はしないが、寄せるというよりも、回転ゴムローラなどにより、合掌シールの際に緩まないように、積層体を押さえこむようにする。

また、リチウム電池本体202を包装用袋体205の筒状成形部に供給して、電極端子側及び電極端子と反対側のシール部207、208を形成するまでの間に、前記リチウム電池本体202が前後にずれることを防止するために、図21に示すように、リチウム電池本体202が筒状成形部に供給直後に、前シール部207を仮シールバー215により電極端子203と積層体220とを接着して、リチウム電池本体202と積層体220との位置を固定することが望ましい。その後、背貼りシール部206をシール後、非電極端子側本シールバー216及び電極端子側本シールバー217によりそれぞれ後シール部208、前シール部207を形成する。なお、図21においては、それぞれのヒートシールバーのみを示したが、実際のヒートシール部は、前記ヒートシールバーとその受部となる押さえプレートとからなるものである。

そして、後シール部 208、前シール部 207 を形成することにより、リチウム電池本体 202 を密封包装することができる。この際、図 19 (b) に示すように、前シール部 207 から後シール部 208 までの間に切り込み 212 を設ける。該切り込み 212 は前シール部 207 と後シール部 208 の形成と同時に行うことが、生産性の点から好ましいが、シール部 207、208 の形成前またはその後であってもよい。または、個々の包装体としてカットした後に設けてもよい。該切り込み 212 は、非シール部 209 の折り返しを容易にするために設けるものである。

以上に説明したように、前シール部 207 と後シール部 208 とを形成した後、図 19 (a) に示したカット線 213 において、個々の包装体に個断ちする。

次に、カットされた個々の包装体の非シール部 209 を、図 18 (b) 及び図 18 (c) に示すように、それぞれ、外側に折り返して折り返し部 210 とし、折り返し部 210 と積層体 220 のその重合面とを接着する。折り返した面の接着は、ホットメルト系の接着剤または両面テープ等によって接着して接着部 211 を形成する。

このように、端部の非シール部 209 を折り返すことによって、ケース 205 の電極端子露出部の端面はヒートシール層 223 のみで形成されるために、ケース端面に露出した金属バリア層 222 と電極端子 203 とが接触するおそれがなくなった (図 23 (a) (b))。

本発明のリチウム電池の包装形態は、前記ピロータイプの袋以外に、図 22 に示すような各種の袋形式においても適用可能である。

例えば、図 22 (a) は 3 方シールタイプの袋体 205、図 22 (b) は 4 方シールタイプの袋体 205 であり、図 22 (c) は、前述のピロータイプの袋体 205 を示す。また、図 22 (d) は、ピロータイプの袋体 205 を示すが、この場合は、電極端子 203 を背シール部 206 から露出させ、背シール部 206 において、電極端子 203 の一部をシールし、端部を非シール部 209 として、該非シール部を折り返して折り返し部 210 を形成する。

しかし、リチウム電池本体をタイトに包装できること、包装の作業性がよいこ

と（自動化が容易）などから、図 2 2（c）に示すピロータイプの袋体 2 0 5 が望ましい。

次に本発明のリチウム電池に用いる積層体 2 2 0 について説明する。図 2 3 に示すように、前記積層体 2 2 0 としては、最内層 2 2 3 に、該最内層 2 2 3 同士がヒートシール性があり、また、電極端子 2 0 3 に対しても熱接着性を有する樹脂が用いられる。積層体 2 2 0 中にバリア層 2 2 2 を設けることが必要となり、通常は、最外層 2 2 1 として強度のあるフィルムを用い、必要により、中間層 2 2 4 などを積層する。また、前記積層体 2 2 0 の各層間は、接着剤または接着性樹脂により接着することができる。

従って、リチウム電池の包装用袋体 2 0 5 を形成する積層体の基本的な構成は、最外層 2 2 1 / バリア層 2 2 2 / ヒートシール層（熱接着性樹脂層） 2 2 3 とし示すことができる。そして、バリア層 2 2 2 とヒートシール層 2 2 3 との間に、バリア層 2 2 2 を保護し袋体 2 0 5 としてのバリア性を保持する目的で補強層 2 2 4 を介在させてもよい。つまり、図 2 3（a）に示すように最外層 2 2 1 / バリア層 2 2 2 / 補強層 2 2 4 / ヒートシール層 2 2 3 となる。また、図 2 3（b）に示すように、最外層 2 2 1 とバリア層 2 2 2 との間にも追加補強層 2 2 4 a を設けてもよい。

なお、前記図 2 3（a）（b）において、各層 2 1 1，2 2 2，2 2 3，2 2 4，2 2 4 a 間には接着層 2 2 5 が介在されている。

次に、本発明のリチウム電池の包装用袋体 2 0 5 を形成する積層体 2 2 0 を構成する素材についてさらに図 2 3（a）（b）により説明する。

前記最外層 2 2 1 の材質としては、印刷、ラミネートの基材としてフィルムとしての引っ張り強度があり、また、耐摩性のよい、かつ、絶縁性の材質が用いられる。具体的には、ポリエステル、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどの樹脂を用いて製膜したフィルム、好ましくは延伸されたフィルムが利用できる。

最外層の厚みとしては、5～30 μm 、10～25 μm がより好ましい。

また、図 2 3（b）に示すように、最外層 2 2 1 とバリア層 2 2 2 との間の追

加補強層 2 2 4 a として積層してもよい。該第 1 補強層 2 2 4 a としては、前記最外層 2 2 1 のフィルムとともに、積層体としての強度を上げ、バリア層の損傷を防ぐために積層される。その材質としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の未延伸、または、延伸フィルムを用いることができるが、フィルム強度等の点から 2 軸延伸フィルムが特に望ましい。

またバリア層 2 2 2 としては、リチウム電池のケース 2 0 5 に水分を浸入させない完全なバリア性を付与しうる材質を選択することが必要である。

つまり、仮に水分がケース 2 0 5 内に浸入すると、該水分がリチウム電池の電解質と反応することによってフッ化水素を発生させ、該フッ化水素がケースを構成する積層体の層に浸透し、デラミネーション（層間剥離）の原因となることがあるためである。前記完全なバリア性、具体的には透湿度ゼロの積層体とする必要がある。種々の材質及び厚さ等について実験の結果、20 μm 以上の厚さの金属箔をバリア層として積層することが望ましい。金属箔の厚さが 20 μm 未満の場合、該金属箔に当初からピンホールが存在し、また、ケースの屈曲などにより、金属箔に亀裂や新たなピンホールが発生するおそれがある。前記バリア層としては、銅、錫、鉛、鉄、アルミニウムなどの金属単位の箔、またはこれらの金属の合金箔を用いることができるが、比較的安価であること、加工性の良さ、比重が小さくて軽いこと等からアルミニウム箔が好ましく用いられる。このような金属箔層の厚さは、10 μm 以上の厚さが必要であり、15～40 μm の範囲がより好ましい。

また、バリア層 2 2 2 とヒートシール層 2 2 3 との間の補強層 2 2 4 は、バリア層 2 2 2 である金属箔が損傷することを防止する効果がある。前記金属箔の損傷とは積層体の屈曲によるバリア層 2 2 2 のピンホール発生、あるいは内容物（リチウム電池本体）の鋭角部による損傷などである。補強層 2 2 4 としては、追加第補強層 2 2 4 a と同じ材質であるポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリカーボネート等の未延伸、または、延伸フィルムを用いることができるが、フィルム強度等の点から 2 軸延伸フィルムが特に望ましい。

本発明におけるリチウム電池の袋体 205 に用いる積層体 220 のヒートシール層（熱接着樹脂層） 223 を形成する樹脂は、ヒートシール層自体同士が互いにヒートシール性を有すると共に、電極端子 203 の形成材料である銅箔やアルミニウム箔などの導電性材料で形成されている電極端子にもヒートシール性を有する樹脂が用いられる。

また前記ヒートシール層 223 を形成する樹脂は、リチウム電池の電解液等による劣化のない材質であることが要求される。

このようなヒートシール層 223 に用いる樹脂としては、例えば、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・メタクリル酸エステル共重合体の他、ポリエチレンもしくはポリプロピレンに前記共重合体の一種または二種以上をブレンドしたようなポリオレフィン樹脂なども使用できるが、特に、酸変性ポリオレフィン系樹脂、例えば、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体のような酸成分を共重合して変性したポリオレフィン系樹脂、或いは、ポリエチレン、ポリプロピレンやそれらの共重合体であるエチレンとプロピレンその他の α ・オレフィンとの共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、或いは、これらの三元共重合体などのポリオレフィン系樹脂に、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、イタコン酸、無水イタコン酸などの不飽和カルボン酸、或いは、その無水物をグラフト共重合して変性したポリオレフィン系樹脂が好ましく用いられる。そしてこれらの樹脂の中から融点が 100℃以上の樹脂を用いることによって、電池ケースとしての耐熱性に優れるものとなる。

本発明のリチウム電池のケースに用いる積層体を製造する際の各層の貼り合わせ方法としては、2液硬化型のイソシアネート系の接着剤を用いるドライラミネーション法、接着性樹脂を押出して圧着接着するサンドイッチラミネーション法または熱接着性樹脂からなるフィルムを介在させて熱圧着する熱ラミネーション法などが利用できる。

これらのラミネーション法の中で、耐電解液性があり、生産性の良い方法を選

択して用いることができる。

上記のような積層体 220 からなる一对の部分 205a, 205b を準備し、各部分 205a, 205b の積層体 220 を互いの熱接着樹脂層 223 が対向するよう重ね合わせ、ヒートシール部 207, 208 を形成することにより包装用袋体 205 が構成される。

(実施例)

以下、本発明のリチウム電池の包装形態と包装方法について、実施例により詳細に説明する。

リチウム電池本体 202 は、基体部 204 と電極端子 203 とからなり、基体部 204 は、110mm×70mm×1.5mm である。電極端子 203 は基体部 204 の端部に接続され、電極端子 203 の長さは 25mm である。

リチウム電池 201 の包装用袋体 205 となる積層体 220 としては、略号によりその層構成を示した下記の仕様とした。

PET16/DL/AL20/DL/PET16/AD50 (1)

{略号 PET: ポリエステルフィルム、DL: ドライラミネーション、AL: アルミニウム箔、AD: 酸変性ポリオレフィン樹脂、なお、略号の後の数字は層の厚さを μm で示したものである}

なお、前記 AD、すなわち、酸変性ポリオレフィン樹脂のヒートシール層は、該酸変性ポリオレフィン樹脂を押出しラミネーション法により直接製膜したものである。

また、本実施例においては、ロール状の積層体 220 をピロー包装機に供給し、ピロータイプの袋を形成しつつ、リチウム電池本体 202 を供給し、前後シールすると同時に、電極端子 203 の存在する部分の非シール部 209 の両端を抜き落とし、個断ちするまでを前記ピロー包装機により自動的に包装した。

また、非シール部 209 を折り返し、また折り返し部 210 とその重合面とを両面テープで接着した。

得られたリチウム電池 201 の電極端子 203 をいかなる方向に折り曲げても、電極端子 203 とケース 205 を構成している積層体 220 中の導電層 222 と

のショートが発生はなかった。また、電池としての基本的機能には何ら問題はなかった。

本実施例においては、前記折り返し部 210 とその重合面との接着は、両面テープを用いたが、ホットメルト系接着剤及びそのアPLICエーターを用いて自動化することは容易である。

本発明のリチウム電池の包装形態は、電極端子とケースを形成する積層体の中にラミネートされた金属バリア層の断面とが接触することによるショートのおそれのないものである。

また、本発明によれば、リチウム電池としてインラインに近い工程となり生産性のよい包装方法となった。

第 10 の実施の形態

次に図 24 乃至図 27 により、本発明の第 10 の実施の形態について説明する。

図 24 は本発明にかかる電池包装用材料の層構成図、図 25 はリチウム電池の一実施例を示す斜視図、図 26 は図 25 の X-X 線の断面図、図 27 は図 25 の Y-Y 線の断面図である。図中の 301 は電池外装用積層体、303 はアルミニウム箔、304 は易接着処理面、305 は接着剤層、306 は内層、310 はリチウム電池、311 はリチウム電池用袋体、312 はリチウム電池本体、313 は電極、314 は背シール部、315 は熱接着部をそれぞれ示す。

図 24 はリチウム電池用包材の本発明にかかる電池外装用積層体の層構成図であって、電池外装用積層体 301 は、少なくとも一方の面に易接着処理面 304 を有するアルミニウム箔 303 の前記易接着処理面 304 に接着剤層 305 を介して内層 306 を積層して構成される。

ところで、リチウム電池 310 は、図 25～図 27 に示すように、リチウム電池本体 312 を背シール部 314 を有するピロータイプ等の形状のリチウム電池用包装用袋体 311 の中に封入し、電極 313 の一部をリチウム電池用包装用袋体 311 の外に露出させると共に、電極 313 の一部を含む熱接着部 315 で密封した構造からなっており、このようなリチウム電池用包装用袋体 311 の主要

な構成をなす積層体が本発明の電池外装用積層体 301 である。

次に、本発明の電池外装用積層体 301 について具体的に説明する。

まず、本発明の電池外装用積層体 301 に用いるアルミニウム箔 303 は、外部からリチウム電池 310 の内部に特に水蒸気ガスの浸入することを防止するための層であり、アルミニウム箔単体のピンホールや加工時あるいはハンドリング時の耐ピンホール性を考慮すると $15\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上であって、また、加工適性（ラミネート加工、エンボス加工、製袋加工）や袋としたときの取り扱い易さを考慮すると $100\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $80\mu\text{m}$ 以下の軟質アルミニウム箔が適当である。

次に、アルミニウム箔 303 の少なくとも一方の面に設ける易接着処理を施した処理面 304 について説明する。この易接着処理面 304 はアルミニウム箔 303 と内層 306 とを接着剤層 305 を介して強固に接着させると共にアルミニウム箔 303 の少なくとも内層 306 側の面をリチウム電池 310 の電解液ないし電解液の加水分解で発生するフッ酸から保護するために形成するものである。この処理面 304 を具体的に設ける方法としては、たとえば、一つの例として、少なくともアルミニウム箔 303 の内層側の面を、まず、アルカリ浸漬法、電解洗浄法、酸洗浄法、電解酸洗浄法、酸活性化法等の周知の処理方法で脱脂処理を行い、その後脱脂処理面にリン酸 Cr（クロム）塩、リン酸 Ti（チタン）塩、リン酸 Zr（ジルコニウム）塩、リン酸 Zn（亜鉛）塩などのリン酸金属塩及びこれらの金属塩の混合体を主成分とする処理液（水溶液）、あるいは、リン酸非金属塩及びこれらの非金属塩の混合体を主成分とする処理液（水溶液）、あるいは、これらとアクリル系樹脂ないしフェノール系樹脂ないしウレタン系樹脂などの水系合成樹脂との混合物からなる処理液（水溶液）をロールコート法、グラビア印刷法、浸漬法等の周知の塗工法で塗工することにより形成することができる。たとえば、リン酸 Cr（クロム）塩系処理液で処理した場合は、 CrPO_4 （リン酸クロム）、 AlPO_4 （リン酸アルミニウム）、 Al_2O_3 （酸化アルミニウム）、 $\text{Al}(\text{OH})_x$ （水酸化アルミニウム）、 AlF_x （フッ化アルミニウム）などからなる処理面となり、リン酸 Zn（亜鉛）塩系処理液で処理した場合は、Zn

$\text{P}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ （リン酸亜鉛水和物）、 AlPO_4 （リン酸アルミニウム）、 Al_2O_3 （酸化アルミニウム）、 $\text{Al}(\text{OH})_x$ （水酸化アルミニウム）、 AlF_x （フッ化アルミニウム）などからなる処理面となる。この場合の処理面4は、乾燥後に1～200nm（ナノメートル）、通常10～50nm（ナノメートル）の厚さの皮膜が形成される。また、水系合成樹脂との混合物からなる処理液（水溶液）で処理した場合には、100～500nm（ナノメートル）の厚さの皮膜が形成される。

またこの処理面304を設ける具体的方法の他の例としては、たとえば、少なくともアルミニウム箔3の内層側の面を、まず、アルカリ浸漬法、電解洗浄法、酸洗浄法、電解酸洗浄法、酸活性化法等の周知の処理方法で脱脂処理を行い、その後脱脂処理面に周知の陽極酸化処理を施すことにより形成することができる。この場合は、 Al_2O_3 （酸化アルミニウム）からなる処理面となる。この場合、処理面4は、通常、数 μm ～数100 μm の Al_2O_3 （酸化アルミニウム）皮膜が形成されるが本願においては数 μm ～20 μm が適当である。

次に、本発明の電池外装用積層体301に用いる内層306は、図27に示した電極313の一部を含む熱接着部315で密封する最内層に設けられる熱接着性樹脂層であってもよいし、また、熱接着性樹脂層で熱接着した際に、より一層密封性を高めることを目的にして熱接着性樹脂層を補強するために設けられる補強層であっても構わない。しかし、いずれに使用するにしても融点が80℃以上であることがリチウム電池の上記した環境温度（夏期の耐熱性、冬期の耐寒性）適性上必須であり、このことを勘案すると内層306に使用することができる樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、フッ素系樹脂、または、これらの変性物及び混合物を挙げることができる。

前記ポリオレフィン系樹脂としては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、シングルサイト系触媒を用いて重合したエチレン- α オレフィン共重合体、アイオノマー、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリブデン、ビカット軟化点が70℃以上の不飽和

カルボン酸グラフトポリエチレン、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテンなどの不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系樹脂およびこれらの変性物を挙げることができる。

また、前記アクリル系樹脂としては、エチレンとメタクリル酸またはアクリル酸誘導体との共重合体、具体的には、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体などを挙げることができる。

また、前記ポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリカーボネートおよびこれらの共重合体または変性物を挙げることができる。

また、前記フッ素系樹脂としては、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、エチレンテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等を挙げることができる。

また、上記樹脂は延伸または未延伸のいずれの状態でも用いることができるし、また、必要に応じて必要な面にコロナ放電処理および／ないし大気圧プラズマ処理を施すことができる。なお、前記内層 306 を熱接着性樹脂層単層として用いる場合にあっては、図 25 および図 27 に示した電極 313 の熱接着部 315 を隙間ができないように密封する必要がある、前記内層 306 の厚さとしては少なくとも $10\ \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $50\ \mu\text{m}$ 以上である。また、厚さの上限としては密封するという点では数 $100\ \mu\text{m}$ 程度の厚さでも可能であるが、コストとリチウム電池の嵩を小さくすることを勘案すると $100\ \mu\text{m}$ 以下が適当である。また、内層 306 を前記熱接着性樹脂層を補強するために設けられる補強層（当然この補強層は前記熱接着性樹脂層よりアルミニウム側である）とする場合にあっては、その厚さは $10\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ が適当である。さらに、前記補強層

と前記熱接着性樹脂層との総厚さは前記したコストとリチウム電池の高を考慮すると100 μ m以下が適当である。

次に、接着剤層305について説明する。この接着剤層305を形成する樹脂としては、ポリエステル系、ポリエーテル系、ポリウレタン系、ポリエーテルウレタン系、ポリエステルウレタン系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、ポリエチレンイミン系、シアノアクリレート系、有機チタン化合物系、エポキシ系、イミド系、シリコン系の樹脂およびこれらの変性物、または、混合物からなる周知のドライラミネーション用接着剤として用いられている樹脂を挙げることができる。また、この接着剤層305の形成方法としては、前記樹脂を溶液化したものをロールコート法、グラビアコート法等の周知の塗工法で、たとえば、アルミニウム箔305の易接着処理面304面に塗工して乾燥することにより形成することができ、その後に前記塗工面に内層306を貼合することにより、アルミニウム箔303と内層306とを積層した積層体とすることができる。

また、前記接着剤層305を形成する樹脂には、シランカップリング剤を適宜混合することができる。これに用いるシランカップリング剤としては、たとえば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシ系オルガノシラン化合物、〔3-(2-アミノエチル)アミノプロピル〕トリメトキシシラン等のアミン系オルガノシラン化合物、あるいは、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシア系オルガノシラン化合物を挙げることができるが、エポキシ系オルガノシラン化合物がより好ましい。この理由としては、エポキシ系はイソシア系よりも金属との親和性が良いために接着性がより一層良好であり、また、アミン系はそれ自体が硬化剤として機能するためにポットライフが短いのである。また、これらのシランカップリング剤の混合量は、接着剤層5を形成する樹脂に対して固形分比で1%以上50%未満、好ましくは10%以上30%未満である。

また、本発明の電池外装用積層体301は、内層304に熱接着性樹脂層を設けることにより、この状態でもリチウム電池用包材として使用可能であるが、リチウム電池用包材は外装体として金属製の缶を用いたものと比べると外力、特に

耐突き刺し性に問題があり、このためアルミニウム箔 303 の外側に耐突き刺し性を向上させる目的で外層として 2 軸方向に延伸したポリエステルフィルム（2 軸延伸ポリエステルフィルム）またはポリアミドフィルム（2 軸延伸ポリアミドフィルム）が用いられる。ポリエステルフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリカーボネート等からなるフィルムを挙げることができ、また、ポリアミドフィルムとしては、ナイロン 6、ナイロン 66 等からなるフィルムを挙げることができる。また、この外層は、厚さは、 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $12\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ の 2 軸延伸ポリエステルフィルムないし 2 軸延伸ポリアミドフィルムの少なくとも一層からなるものである。また、外層とアルミニウム箔 303 とを積層する方法としては、上記接着剤層 305 で説明した樹脂を用いて周知のドライラミネーション法でラミネートすることにより積層することができる。当然、外層に用いる 2 軸延伸ポリエステルフィルムまたは 2 軸延伸ポリアミドフィルムの貼り合わせ面はコロナ放電処理が施されているものである。

（実施例）

上記の本発明について、以下に実施例を挙げて、さらに詳しく説明する。

まず、 $20\text{ }\mu\text{m}$ の軟延アルミニウム箔（なま箔）を 50°C の 10 重量％水酸化ナトリウム溶液に 4 分間浸漬して後に水洗すると共に、更に脱イオン水で水洗して後に温風乾燥することにより脱脂処理を行い、脱脂処理済軟質アルミニウム箔を作製した。さらに前記脱脂処理済軟質アルミニウム箔を希硫酸浴中で陽極酸化処理を施して表面に酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）の皮膜からなる易接着処理面を形成した酸化アルミ形成軟質アルミニウム箔も作製した。

〔実施例 1〕

前記脱脂処理済軟質アルミニウム箔の一方の面に 10 重量％のリン酸 Cr（クロム）塩を主成分とする水溶液を塗工し乾燥することにより、前記脱脂処理済軟質アルミニウム箔の一方の面を易接着処理面とし、該易接着処理面にポリエステルポリオールとビスフェノール A 型エポキシ樹脂との混合溶液にトリレンジイソシアネート（以下、TDI と呼称する）を混合した溶液を $4\text{ g}/\text{m}^2$ ドライとなる

ように塗工して接着剤層を形成すると共に、該接着剤層と25 μm の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムのコロナ放電処理を施した面とを貼合することにより、本発明の電池外装用積層体301を作製した。

〔実施例2〕

10重量%のリン酸Cr（クロム）塩を主成分とする水溶液にかえて、5重量%のリン酸Cr（クロム）塩を主成分とする水溶液と10重量%のヒドロキシエチルメタアクリレート水溶液との混合液を用いた以外は実施例1と同じ方法で本発明の電池外装用積層体301を作製した。

〔実施例3〕

前記酸化アルミ形成軟質アルミニウム箔の一方の面にポリエステルポリオールとビスフェノールA型エポキシ樹脂との混合溶液にTDIを混合した溶液を4 g/ m^2 ドライとなるように塗工して接着剤層を形成すると共に、該接着剤層と25 μm の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムのコロナ放電処理を施した面とを貼合することにより、本発明の電池外装用積層体301を作製した。

〔実施例4〕

まず、前記脱脂処理済軟質アルミニウム箔の一方の面に5重量%のリン酸Cr（クロム）塩を主成分とする水溶液と10重量%のヒドロキシエチルメタアクリレート水溶液との混合液を塗工し乾燥することにより、前記脱脂処理済軟質アルミニウム箔の一方の面を易接着処理面とし、該易接着処理面にポリエステルポリオール／酸無水物／エポキシ樹脂との混合溶液を6 g/ m^2 ドライとなるように塗工し乾燥することにより接着剤層Aを形成した。次に、25 μm の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムのコロナ放電処理を施した面にポリエステルポリオール／TDIからなる混合溶液を6 g/ m^2 ドライとなるように塗工し乾燥することにより接着剤層Bを形成した。この接着剤層Aと接着剤層Bとを貼合することにより本発明の電池外装用積層体301を作製した。

〔実施例5〕

まず、前記酸化アルミ形成軟質アルミニウム箔の一方の面にポリエステルポリオール／酸無水物／エポキシ樹脂との混合溶液を6 g/ m^2 ドライとなるように塗

工し乾燥することにより接着剤層Aを形成した。次に、 $25\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムのコロナ放電処理を施した面にポリエステルポリオール/TDIからなる混合溶液を $6\text{g}/\text{m}^2$ ドライとなるように塗工し乾燥することにより接着剤層Bを形成した。この接着剤層Aと接着剤層Bとを貼合することにより本発明の電池外装用積層体301を作製した。

〔実施例6〕

前記脱脂処理済軟質アルミニウム箔の易接着処理面に塗工したポリエステルポリオールとエポキシ樹脂との混合溶液にTDIを混合した溶液にかえて、ポリエステルポリオールとビスフェノールA型エポキシ樹脂との混合溶液にTDIを混合した溶液に固形分比で15重量%のエポキシ系オルガノシラン化合物、具体的には3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを混合した溶液を用いた以外は実施例1と同じ方法で本発明の電池外装用積層体301を作製した。

〔比較例1〕

$20\mu\text{m}$ の軟質アルミニウム箔（生箔）の一方の面にポリエステルポリオールとビスフェノールA型エポキシ樹脂との混合溶液にTDIを混合した溶液を $4\text{g}/\text{m}^2$ ドライとなるように塗工し乾燥することにより接着剤層を形成すると共に、該接着剤層と $25\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムのコロナ放電処理を施した面とを貼合することにより、比較例とする電池外装用積層体を作製した。

上記で作製した実施例1～6、および、比較例1の電池外装用積層体を下記の 60°C 電解液に浸漬し、アルミニウム箔と2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム間の接着強度の変化を下記の評価法で時系列的に評価し、その評価結果を表1に纏めて示した。

電解液：6フッ化リンリチウムをエステル系混合溶媒（エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート／ジメチルカーボネート＝1／1／1）に溶解して1モルの6フッ化リンリチウム溶液としたもの。

評価法：◎＝剥離困難、○＝剥離可能、△＝剥離容易、×＝デラミ

表 10-1

	接着強度					
	初 期	1 日後	3 日後	5 日後	7 日後	10 日後
実施例 1	◎	◎	◎	○	○	○
実施例 2	◎	◎	◎	◎	○	○
実施例 3	◎	◎	◎	◎	○	○
実施例 4	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 5	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 6	◎	◎	◎	○	○	○
比較例 1	○	×	×	×	×	×

※表中の初期とは、各電池外装用積層体を電解液に浸漬する前をいう。

表 10-1 から明らかなように、本発明の電池外装用積層体は、いずれもアルミニウム箔と 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレート間の接着強度が時系列的に強く、電解液に対する耐性に優れたものである。

本発明は、今まで屢々説明してきたように、水蒸気やその他のガスバリア性に優れ、特に電解液に対する耐性に優れ、アルミニウム箔と内層との層間接着強度の低下のない電池外装用積層体とすることができるという効果を奏するものである。

請求の範囲

1. 最外層／バリア層／最内層、または、最外層／バリア層／中間層／最内層からなる積層体を備え、当該最外層が、成形性を備えた基材から構成され、当該バリア層が、バリア性基材から構成され、当該中間層は成形性を備えた中間基材から構成され、当該最内層が、熱接着性基材から構成されていることを特徴とする電池用包装材料。
2. 積層体の層間には、接着剤層が介在していることを特徴とする請求項1に記載の電池用包装材料。
3. 最外層を構成する基材が、延伸ポリエステル系樹脂、延伸ポリアミド系樹脂のいずれかから構成されていることを特徴とする請求項1に記載の電池用包装材料。
4. 最外層が、複数の基材で構成されていることを特徴とする請求項1に記載の電池用包装材料。
5. バリア層の厚さが、少なくとも15 μm 以上であるアルミニウム箔から構成されていることを特徴とする請求項1に記載の電池用包装材料。
6. バリア層を構成するアルミニウム箔に、リン酸塩、クロム酸塩、リン酸クロム、リン酸亜鉛からなる耐酸性皮膜が形成されたことを特徴とする請求項5に記載の電池用包装材料。
7. バリア層を構成するアルミニウム表面に保護層を形成させたことを特徴とする請求項5に記載の電池用包装材料。
8. 保護層が、少なくともエポキシ系、フェノール系、メラミン系、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系の樹脂、アクリル系樹脂およびこれらの変性物のいずれか一つを含むものであることを特徴とする請求項7に記載の電池用包装材料。
9. 中間層を形成する中間基材が、少なくともポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、または、これらの変性物および混合物から形成される樹脂を少なくとも一つ含むもので構成されていることを特徴とする請求項1に記載の電池

用包装材料。

10. 中間層の厚さが5 μ m以上であることを特徴とする請求項1に記載の電池用包装材料。

11. 最内層を構成するヒートシール性基材が、酸変性ポリオレフィン系樹脂、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、金属イオン架橋ポリエチレン、エチレンとアクリル酸誘導体およびエチレンとメタクリル酸誘導体との共重合体系樹脂のいずれから構成されていることを特徴とする請求項1に記載の電池用包装材料。

12. 最内層が、複数の基材から構成されていることを特徴とする請求項1に記載の電池用包装材料。

13. 接着剤層が、ポリエステルウレタン系樹脂、ポリエーテルウレタン系樹脂、イソシアネート系樹脂、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン樹脂のいずれから構成されていることを特徴とする請求項2に記載の電池用包装材料。

14. 接着剤層が、主剤と硬化剤とからなり、主剤が、セバシン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、オクタン二酸、ノナン二酸、ウンデカン二酸、パルミチン酸を少なくとも2種以上含む酸成分と、エチレングリコール、ヘキサングリコール、ジエチレングリコールを少なくとも1種含むアルコール成分からなるポリエステル系樹脂と、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とのブレンドであり、硬化剤が、ポリイソシアネート成分からなる組成であることを特徴とする請求項13に記載の電池用包装材料。

15. バリア層が、鉄含有量が、0.3～9.0%である軟質アルミニウム箔であることを特徴とする請求項1に記載の電池用包装材料。

16. バリア層の最内層側表面にエポキシ系、フェノール系、メラミン系、ポリイミド系、不飽和ポリエステル系、ポリウレタン系、アルキッド系、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系、ポリエチレンテレフタレート系やポリブチレンテレフタレート系などの共重合ポリエステル系、アイオノマー、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレンとアクリル酸およびメタクリル酸誘導体との共重合体、ポリエーテル系あるいはこれらの変性物の少なくとも30%以上を含む

少なくとも一つを含む樹脂層からなる保護層が形成されていることを特徴とする請求項 15 に記載の電池用包装材料。

17. 最外層が、厚さ $6\text{ }\mu\text{m}$ 以上の延伸ポリエステルまたは延伸ナイロンを少なくとも 1 層含むことを特徴とする請求項 15 に記載の電池用包装材料。

18. 中間層が、厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上のポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、フッ素系樹脂を少なくとも 1 層含むことを特徴とする請求項 15 に記載の電池用包装材料。

19. バリア層または保護層と中間層との間に、ポリエステル系、ポリエーテル系、ポリウレタン系、ポリエーテルウレタン系、ポリエステルウレタン系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、ポリエチレンイミン系、シアノアクリレート系、有機チタン化合物系、エポキシ系、イミド系、シリコーン系およびこれらの変性物、または混合物の樹脂が形成されていることを特徴とする請求項 15 に記載の電池用包装材料。

20. 保護層と中間層との間に、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、融点が 80°C 以上、ビカット軟化点が 70°C 以上の不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、または不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、または、不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテンを含む不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系樹脂および混合物からなる層を設けたことを特徴とする請求項 15 に記載の電池用包装材料。

21. 最外層および／または中間層に用いるポリエステル樹脂が、ポリエチレンテレフタレート共重合体またはポリブチレンテレフタレート共重合体であることを特徴とする請求項 15 に記載の電池用包装材料。

22. 最内層が厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の融点 80°C 以上、ビカット軟化点が 70°C 以上の不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテンのいずれかを含む不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系樹脂からなることを特徴とする請求項 15 に記載の電池用包装材料。

23. 最内層がポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、アイオノマーの内のいずれかからなることを特徴とする請求項 15 に記載

の電池用包装材料。

24. 最内層がエチレンまたはプロピレンとアクリル酸またはメタクリル酸誘導体との共重合体であることを特徴とする請求項15に記載の電池用包装材料。

25. バリア層が最内層側表面を脱脂、または表面酸化物を除去した金属箔からなることを特徴とする請求項1に記載の電池用包装材料。

26. バリア層が最内層側表面に、リン酸塩系皮膜、クロム酸塩系皮膜、フッ化物系皮膜、トリアジンチオール化合物皮膜の少なくとも一つを含む耐酸性皮膜が形成されている金属箔からなることを特徴とする請求項1に記載の電池用包装材料。

27. バリア層が最内層側表面を脱脂、または表面酸化物を除去した金属箔からなり、かつ、前記金属箔表面に、リン酸塩系皮膜、クロム酸塩系皮膜、フッ化物系皮膜、トリアジンチオール化合物皮膜の少なくとも一つを含む耐酸性皮膜が形成されていることを特徴とする請求項1に記載の電池用包装材料。

28. 前記バリア層の最内層側表面に、酸化珪素（化学式： SiO_2 ）、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化亜鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジंकクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛の少なくとも一つを含有する層を形成したことを特徴とする請求項25乃至27のいずれかに記載の電池用包装材料。

29. 耐酸性皮膜の表面に、酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化亜鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジंकクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛の少なくとも一つを含有する層を形成したことを特徴とする請求項26または27に記載の電池用包装材料。

30. 耐酸性皮膜の内部に、酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化亜鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジंकクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛の少なくとも一つを含有することを特徴とする請求項26または27に記載の電池用包装材料。

31. バリア層の表面にカップリング物質および酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化亜鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジंकクロメート、

クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛の少なくとも一つを含有する層が形成されていることを特徴とする請求項 25 乃至 27 に記載の電池用包装材料。

32. 耐酸性皮膜の表面にカップリング物質および酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化亜鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジンクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛の少なくとも一つを含有する層を形成されていることを特徴とする請求項 26 乃至 27 に記載の電池用包装材料。

33. 耐酸性皮膜の内部にカップリング物質および酸化珪素、炭酸カルシウム、亜鉛、鉛丹、亜酸化鉛、酸化亜鉛、酸化亜鉛シアナミド鉛、ジンクロメート、クロム酸バリウムカリウム、クロム酸バリウム亜鉛の少なくとも一つを含有することを特徴とする請求項 26 または 27 に記載の電池用包装材料。

34. バリア層または耐酸性皮膜層の表面に形成する層が、エポキシ系、フェノール系、メラミン系、アルキッド系、ポリイミド系、不飽和ポリエステル系、ポリウレタン系、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系、ポリエチレンテレフタレート共重合体、ポリブチレンテレフタレート共重合体などの共重合ポリエステル系、アイオノマー、エチレン・酢酸ビニル共重合体系、エチレンとアクリル酸およびメタクリル酸との共重合体系、ポリエーテルウレタン系の樹脂、およびこれらの変性物の少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項 25 乃至 27 のいずれかに記載の電池用包装材料。

35. バリア層の最内層面側表面、または、前記耐酸性皮膜の形成面またはカップリング処理面にエポキシ系、フェノール系、メラミン系、アルキッド系、ポリイミド系、不飽和ポリエステル系、ポリウレタン系、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系、ポリエチレンテレフタレート共重合体、ポリブチレンテレフタレート共重合体などの共重合ポリエステル系、アイオノマー、エチレン・酢酸ビニル共重合体系、エチレンとアクリル酸およびメタクリル酸との共重合体、ポリエーテルウレタン系の樹脂、およびこれらの変性物の少なくとも一つを 30 % 以上含む樹脂層からなる保護層が形成されていることを特徴とする請求項 25

乃至 27 のいずれかに記載の電池用包装材料。

36. バリア層が厚さ $15\ \mu\text{m}$ 以上のアルミニウムからなることを特徴とする請求項 25 乃至 27 のいずれかに記載の電池用包装材料。

37. 中間層が、厚さ $10\ \mu\text{m}$ 以上のポリエステル系、ポリオレフィン系、フッ素樹脂系、エチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物系樹脂、または、これらの変性物および混合物から形成される樹脂の少なくとも 1 層含むものであることを特徴とする請求項 25 乃至 27 のいずれかに記載の電池用包装材料。

38. 最内層が厚さ $10\ \mu\text{m}$ 以上のポリオレフィン系樹脂、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン、金属イオン架橋ポリエチレン、エチレンまたはプロピレンとアクリル酸誘導体、またはメタクリル酸誘導体との共重合物およびこれらの変性物の少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項 25 乃至 27 のいずれかに記載の電池用包装材料。

39. バリア層の最内層側表面に $0.5\sim 30\ \mu\text{m}$ のエポキシ系、フェノール系、メラミン系、ポリイミド系、不飽和ポリエステル系、ポリウレタン系、アルキッド系、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系、ポリエチレンテレフタレート系やポリブチレンテレフタレート系などの共重合ポリエステル系、アイオノマー、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレンとアクリル酸およびメタクリル酸誘導体との共重合体、ポリエーテル系あるいはこれらの変性物の少なくとも一つを 30% 以上含む樹脂からなる保護層が形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の電池用包装材料。

40. バリア層が、厚さ $15\ \mu\text{m}$ 以上の、かつ、鉄含有量が $0.3\sim 9.0\%$ である軟質アルミニウム箔であることを特徴とする請求項 39 に記載の電池用包装材料。

41. 最外層が厚さ $6\ \mu\text{m}$ 以上の延伸ポリエステル又は延伸ナイロンフィルムを少なくとも 1 層含むことを特徴とする請求項 39 に記載の電池用包装材料。

42. バリア層と最内層との間の中間層が、厚さ $10\ \mu\text{m}$ 以上のポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、フッ素系樹脂を少なくとも 1 層含むことを特徴とする請求項 39 に記載の電池用包装材料。

43. 保護層と中間層、中間層と最内層とのそれぞれの層間がポリエステル系、ポリエーテル系、ポリウレタン系、ポリエーテルウレタン系、ポリエステルウレタン系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、ポリエチレンイミン系、シアノアクリレート系、有機チタン化合物系、エポキシ系、イミド系、シリコン系およびこれらの変性物、または混合物のいずれかの樹脂で形成されていることを特徴とする請求項39に記載の電池用包装材料。

44. 保護層と中間層との間に0.5 μm 以上、融点が80℃以上、ビカット軟化点が70℃以上の不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテンのいずれかを含む不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系樹脂および混合物からなる層を設けたことを特徴とする請求項39に記載の電池用包装材料。

45. 最外層および／または中間層に用いるポリエステル樹脂が、ポリエチレンテレフタレート共重合体またはポリブチレンテレフタレート共重合体であることを特徴とする請求項39に記載の電池用包装材料。

46. 最内層が厚さ10 μm 以上の融点80℃以上、ビカット軟化点が70℃以上の不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテンのいずれかを含む不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系樹脂からなることを特徴とする請求項39に記載の電池用包装材料。

47. 最内層がポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、アイオノマーのいずれかからなることを特徴とする請求項39に記載の電池用包装材料。

48. 最内層がエチレンまたはプロピレンとアクリル酸またはメタクリル酸誘導体との共重合体であることを特徴とする請求項39に記載の電池用包装材料。

49. 最内層が、厚さ10 μm 以上の融点80℃以上、ビカット軟化点が70℃以上の不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、または不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、または、不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテンのいずれかを含む不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系樹脂および混合物

からなることを特徴とする請求項 1 に記載の電池用包装材料。

50. バリア層が厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上の軟質アルミニウム箔からなることを特徴とする請求項 49 に記載の電池用包装材料。

51. 最外層が、厚さ $6\text{ }\mu\text{m}$ 以上の延伸ポリエステルフィルムまたは延伸ナイロンフィルムを少なくとも 1 層含むものであることを特徴とする請求項 49 に記載の電池用包装材料。

52. 中間層が、厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上のポリエステル系、ポリオレフィン系、フッ素系樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物樹脂、または、これらの変性物および混合物から形成される樹脂の少なくとも 1 層含むものであることを特徴とする請求項 49 に記載の電池用包装材料。

53. バリア層の最内層面側の表面に、エポキシ系、フェノール系、メラミン系、アルキッド系、ポリイミド系、不飽和ポリエステル系、ポリウレタン系、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系、ポリエチレンテレフタレート系やポリブチレンテレフタレート共重合体などの共重合ポリエステル系、アイオノマー、エチレン・酢酸ビニル共重合体系、エチレンとアクリル酸およびメタクリル酸との共重合体系、ポリエーテルウレタン系等の樹脂、およびこれらの変性物の少なくとも一つを 30% 以上含む樹脂層からなる保護層が形成されていることを特徴とする請求項 49 に記載の電池用包装材料。

54. 保護層と中間層との間に、ポリエステル系、ポリエーテル系、ウレタン系、ポリエーテルウレタン系、ポリエステルウレタン系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、ポリエチレンイミン系、シアノアクリレート系、有機チタン化合物系、エポキシ系、イミド系、シリコーン系およびこれらの変性物、または混合物等の樹脂で形成されていることを特徴とする請求項 53 に記載の電池用包装材料。

55. 最外層および／または中間層に用いるポリエステル樹脂が、ポリエチレンテレフタレート共重合体またはポリブチレンテレフタレート共重合体であることを特徴とする請求項 49 に記載の電池用包装材料。

56. バリア層より最内層側における少なくとも一つの層間に、ドライラミ

ネート用接着材が介在され、上記のドライラミネート用接着材層が、主剤と硬化剤とからなり、主剤が、セバシン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、オクタン二酸、ノナン二酸、ウンデカン二酸、パルミチン酸を少なくとも2種以上含む酸成分と、エチレングリコール、ヘキサングリコール、ジエチレングリコールを少なくとも1種含むアルコール成分からなるポリエステル系樹脂と、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とのブレンド物であり、硬化剤が、ポリイソシアネート成分からなる接着剤層であることを特徴とする請求項1に記載の電池用包装材料。

57. バリア層が、厚さ15 μm 以上のアルミニウムからなることを特徴とする請求項56に記載の電池用包装材料。

58. 中間層が、厚さ10 μm 以上のポリエステル系、ポリオレフィン系、フッ素系樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物樹脂、または、これらの変性物および混合物から形成される樹脂の少なくとも1層含むものであることを特徴とする請求項56に記載の電池用包装材料。

59. バリア層の最内層側の表面に、エポキシ系、フェノール系、メラミン系、アルキッド系、ポリイミド系、不飽和ポリエステル系、ポリウレタン系、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系、ポリエチレンテレフタレート共重合体、ポリブチレンテレフタレート共重合体などの共重合体ポリエステル系、アイオノマー、エチレン・酢酸ビニル共重合体系、エチレンとアクリル酸およびメタクリル酸との共重合体系、ポリエーテルウレタン系等の樹脂、およびこれらの変性物の少なくとも一つを30%以上含む樹脂層からなる保護層が形成されていることを特徴とする請求項56に記載の電池用包装材料。

60. 最内層が、厚さ10 μm 以上のポリオレフィン系樹脂、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン、金属イオン架橋ポリエチレン、エチレンまたはプロピレンとアクリル酸誘導体、またはメタクリル酸誘導体との共重合物、およびこれらの変性物の少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項56に記載の電池用包装材料。

61. 最外層および／または中間層に用いるポリエステル樹脂が、ポリエチレンテレフタレート共重合体またはポリブチレンテレフタレート共重合体である

とを特徴とする請求項 5 6 に記載の電池用包装材料。

6 2. 最内層が、金属に対して熱接着可能な樹脂層を含む共押出法によって形成された少なくとも 2 層以上の共押出し樹脂層からなることを特徴とする請求項 1 に記載の電池用包装材料。

6 3. 最内層が金属に対しては熱接着はないが、最内層同士では熱接着する樹脂層を含む共押出法によって形成された少なくとも 2 層以上の共押出し樹脂層からなることを特徴とする請求項 1 に記載の電池用包装材料。

6 4. 前記金属に対して熱接着性可能な樹脂が、酸変性ポリオレフィン、酸変性ポリエチレン、エチレン・アクリル酸共重合体、金属イオン架橋ポリエチレン、エチレンまたはプロピレンとアクリル酸誘導体、またはメタクリル酸誘導体との共重合体およびこれらの変性物の少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項 6 2 に記載の電池用包装材料。

6 5. 前記バリア層が、厚さ 15 μm 以上のアルミニウムからなることを特徴とする請求項 6 2 または 6 3 のいずれかに記載の電池用包装材料。

6 6. 前記中間層が、厚さ 10 μm 以上のポリエステル系、ポリオレフィン系、フッ素樹脂系、エチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物系の樹脂、または、これらの変性物および混合物から形成される樹脂の少なくとも 1 層含むものであることを特徴とする請求項 6 2 または 6 3 のいずれかに記載の電池用包装材料。

6 7. バリア層の最内層面側の表面に、エポキシ系、フェノール系、メラミン系、アルキッド系、ポリイミド系、不飽和ポリエステル系、ポリウレタン系、不飽和カルボン酸グラフトポリマー系、ポリエチレンテレフタレート共重合体、ポリブチレンテレフタレート共重合体系などの共重合ポリエステル系、金属イオン架橋ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体系、エチレンとアクリル酸およびメタクリル酸との共重合体系、ポリエーテルウレタン系等の樹脂、およびこれらの変性物の少なくとも一つを 30 % 以上含む樹脂層からなる保護層が形成されていることを特徴とする請求項 6 2 または 6 3 のいずれかに記載の電池用包装材料。

6 8. 少なくとも基材層と、バリア層と、熱接着性樹脂層とを有する積層体

を備え、

積層体の一对の部分进行各々の熱接着性樹脂層を対向させて重ね合わせ、その重ね合わせた一对の部分の外周周辺の端部に熱接着部を設け、

各部分の熱接着性樹脂層の厚さ D_1 、 D_2 と熱接着部の厚さ D_0 が、

$$D_0 < 1/2 (D_1 + D_2)$$

の関係を有することを特徴とする電池包装用袋体。

69. 積層体はバリア層と熱接着性樹脂層との間に中間層を有することを特徴とする請求項68に記載の電池包装用袋体。

70. 基材層が、厚さ $6\mu\text{m}$ 以上の延伸PET、または延伸ナイロンを少なくとも1層含むことを特徴とする請求項68に記載の電池包装用袋体。

71. バリア層が、金属箔、バリア性樹脂層、無機酸化物蒸着層からなることを特徴とする請求項68に記載の電池包装用袋体。

72. 中間層が、厚さ $10\mu\text{m}$ 以上のポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ナイロン系樹脂、フッ素系樹脂を少なくとも1層含むことを特徴とする請求項69に記載の電池包装用袋体。

73. 熱接着性樹脂層が、厚さ $20\mu\text{m}$ 以上、融点 80°C 以上、ビカット軟化点が 70°C 以上の不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、不飽和カルボン酸グラフトポリメチルペンテンを含む不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン系樹脂からなることを特徴とする請求項68に記載の電池包装用袋体。

74. 前記袋体は、三方タイプ、四方タイプ、ピロータイプのいずれかであることを特徴とする請求項68に記載の電池包装用袋体。

75. 前記袋体の製袋形式が、成形部を形成された成形シートと、該成形シートを被覆する蓋材とからなるトレータイプであることを特徴とする請求項68に記載の電池包装用袋体。

76. 少なくとも基材層と、バリア層と、熱接着性樹脂層とを有する積層体を備え、

積層体の一对の部分进行各々の熱接着性樹脂層を対向させて重ね合わせ、その重

ね合わせた一对の部分の外周周辺の端部に熱接着部を設け、

一对の部分は熱接着部に連結された非シール部を有し、各非シール部は外側に折り返されて積層体の対応する面に接着されていることを特徴とする電池包装用袋体。

77. 非シール部の両端に切り込みが形成されていることを特徴とする請求項76に記載の電池包装用袋体。

78. 基材層とバリア層と熱接着性樹脂層とを有する積層体を筒状に形成する工程と、

電極端子を有する板状のリチウム電池本体を筒状の積層体内に供給する工程と、筒状の積層体に対して背貼りシールを施し、電極端子と反対側の積層体端部をヒートシールし、電極端子側の積層体端部をヒートシールして熱接着部を形成する工程と、

電極端子と反対側の積層体端部と、電極端子側の積層体端部を切断する工程と、を備えたことを特徴とする電池包装用袋体の製造方法。

79. 電極端子側の積層体端部のシール部から、次の電極端子と反対側の積層体端部のシール部までの間を非シール部として、前記非シール部の両端の積層体に切り込みを入れ、前記非シール部をそれぞれ外側に折り返し、該折り返した面とその重合面とを接着させる工程を更に備えたことを特徴とする請求項78に記載の電池包装用袋体の製造方法。

80. 筒状の積層体に電極端子を有する板状のリチウム電池本体を供給する工程の直後に、電極端子側の積層体端部を仮シールすることを特徴とする請求項78に記載の電池包装用袋体の製造方法。

81. アルミニウム箔と、内層とを順に積層した積層体を備え、前記アルミニウム箔の少なくとも前記内側層の面は易接着処理を施した処理面からなり、該処理面と前記内層とが接着剤層を介して積層されていることを特徴とする電池包装用材料。

82. 前記処理面が前記アルミニウム箔面を脱脂処理して後にリン酸金属塩、あるいは、リン酸非金属塩からなる処理液で処理されてなることを特徴とする請

求項 8 1 に記載の電池包装用材料。

8 3. 前記処理面が前記アルミニウム箔面を脱脂処理して後にリン酸金属塩ないしリン酸非金属塩と水系合成樹脂との混合物からなる処理液で処理されてなることを特徴とする請求項 8 1 に記載の電池包装用材料。

8 4. 前記水系合成樹脂がアクリル系樹脂、ないし、フェノール系樹脂、ないし、ウレタン系樹脂であることを特徴とする請求項 8 3 に記載の電池包装用材料。

8 5. 前記処理面が前記アルミニウム箔面を脱脂処理して後に陽極酸化処理を施してなることを特徴とする請求項 8 1 に記載の電池包装用材料。

8 6. 前記接着剤層がシランカップリング剤が混合された層からなることを特徴とする請求項 8 1 に記載の電池包装用材料。

8 7. 前記シランカップリング剤がグリシジル基を有するエポキシ系オルガノシラン化合物であることを特徴とする請求項 8 6 に記載の電池包装用材料。

8 8. 前記アルミニウム箔が厚さ 20 ～ 80 μm の軟質アルミニウム箔からなることを特徴とする請求項 8 1 に記載の電池包装用材料。

8 9. 前記内層がポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、フッ素系樹脂、または、これらの変性物および混合物からなる厚さ 10 μm ～ 100 μm の層であることを特徴とする請求項 8 1 に記載の電池包装用材料。

1/23

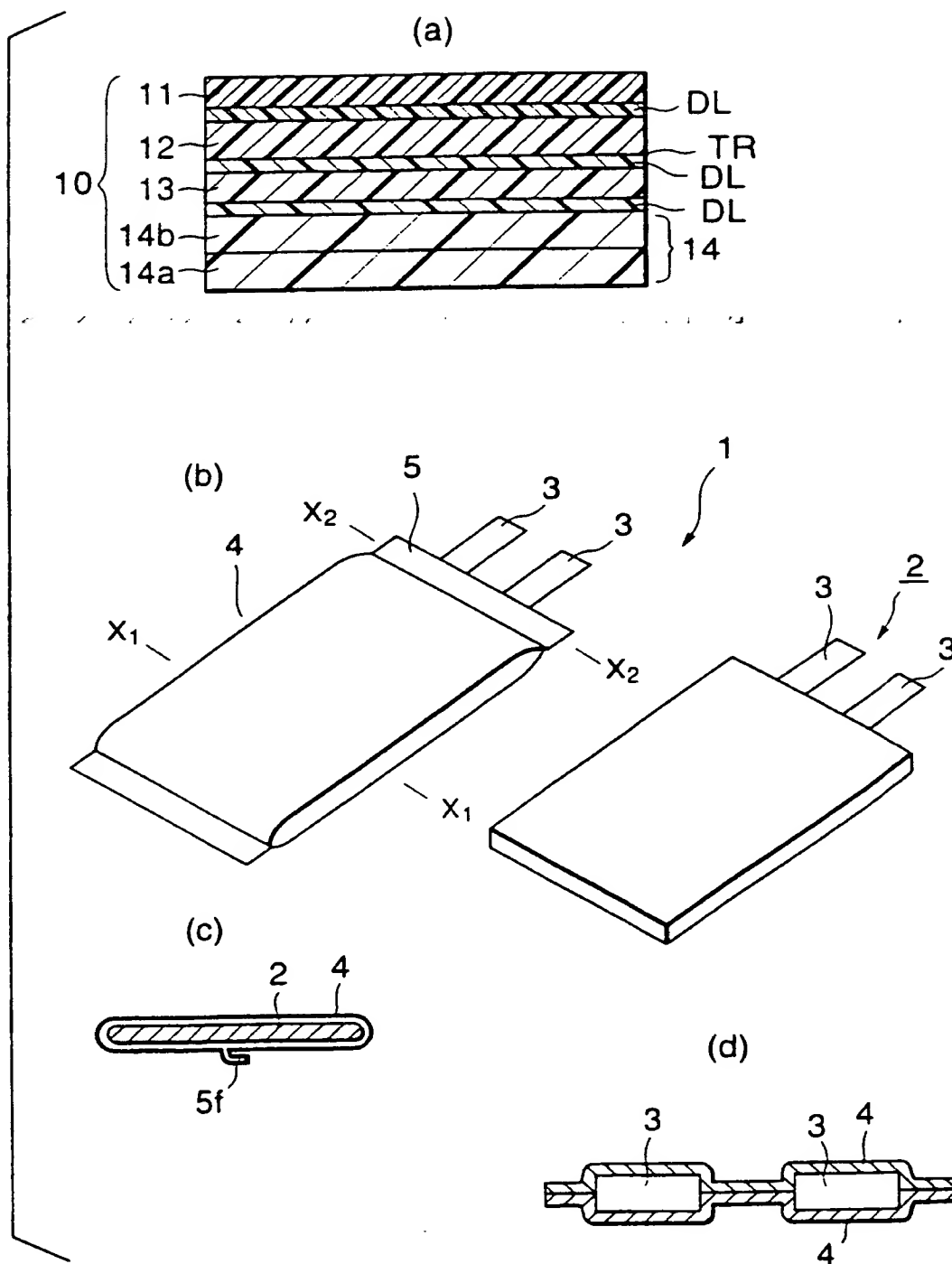


FIG.1

2/23

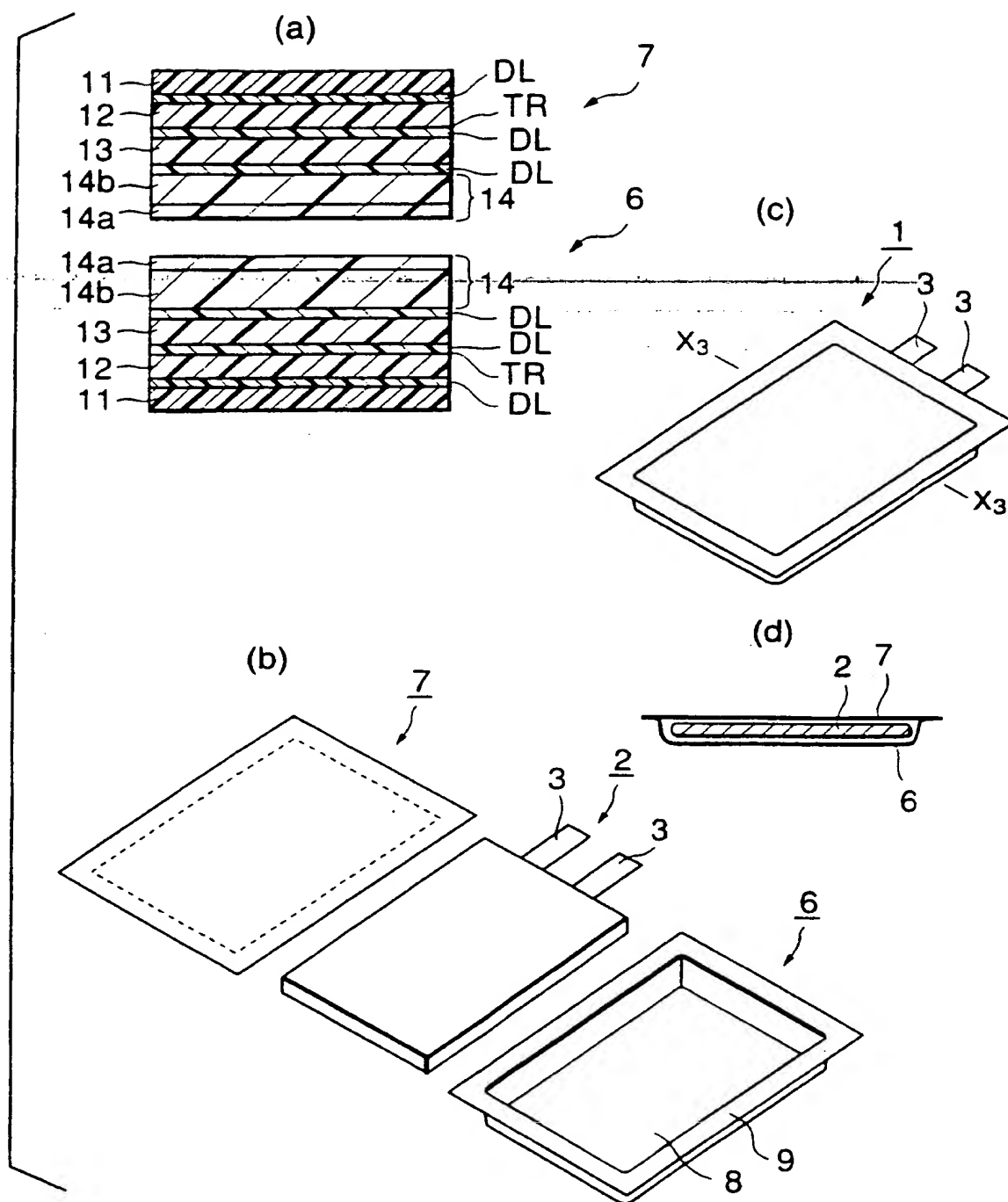


FIG.2

3/23

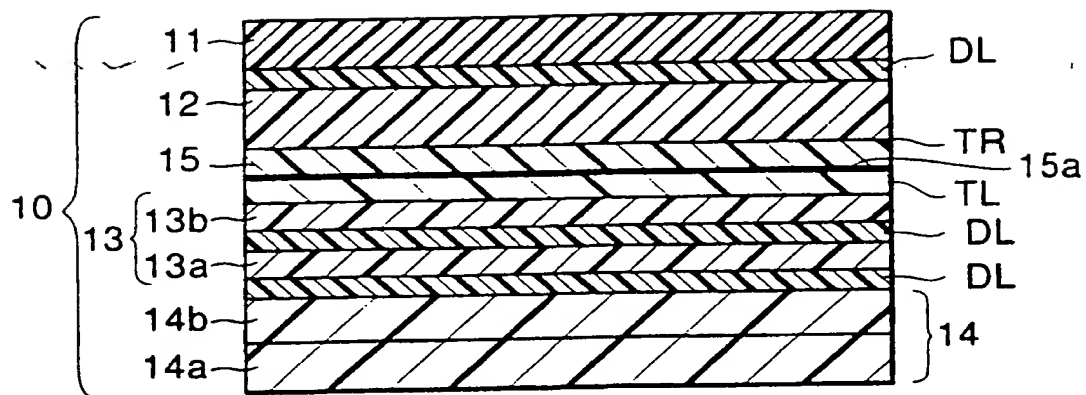


FIG.3

4/23

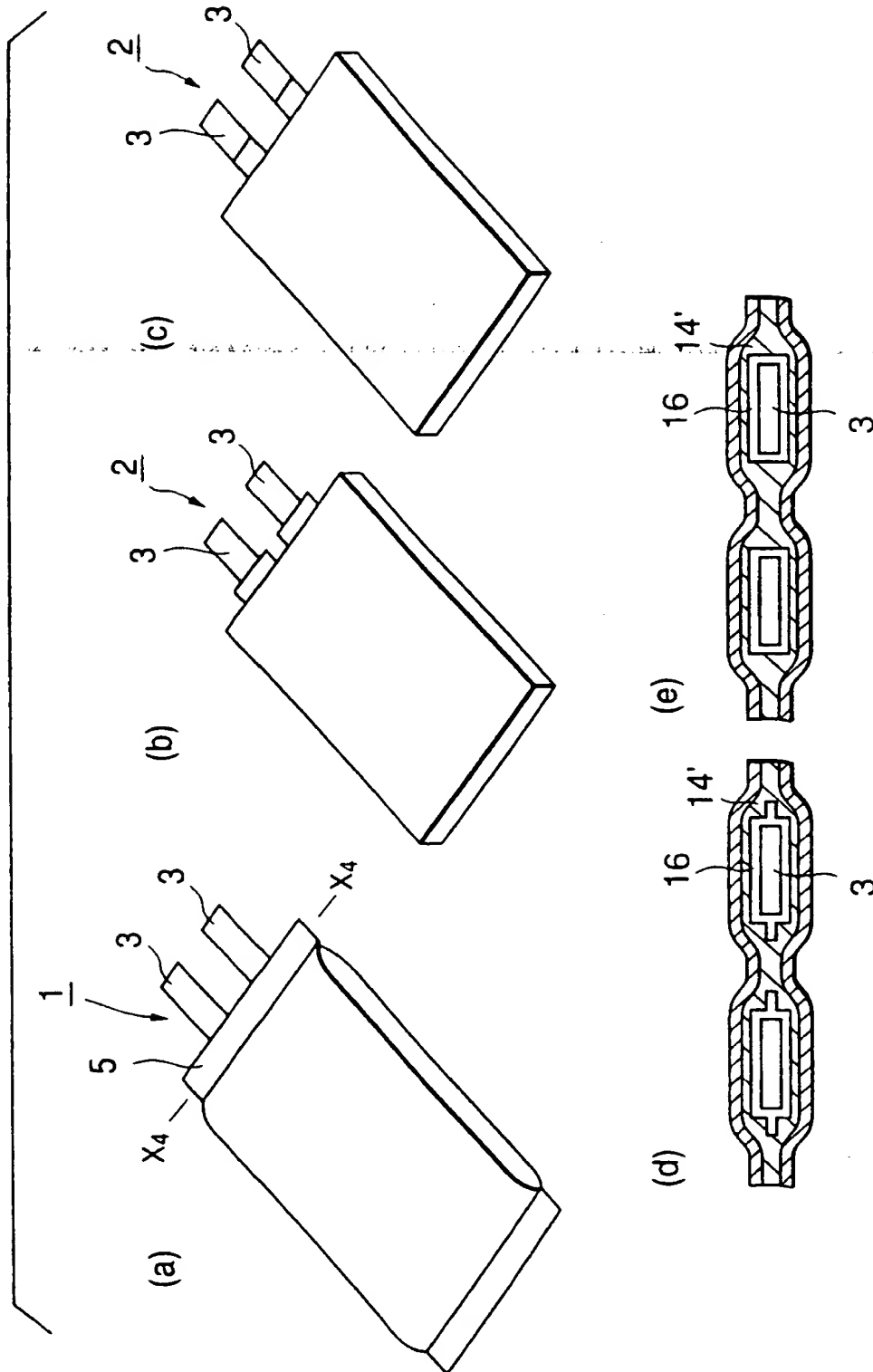


FIG.4

5/23

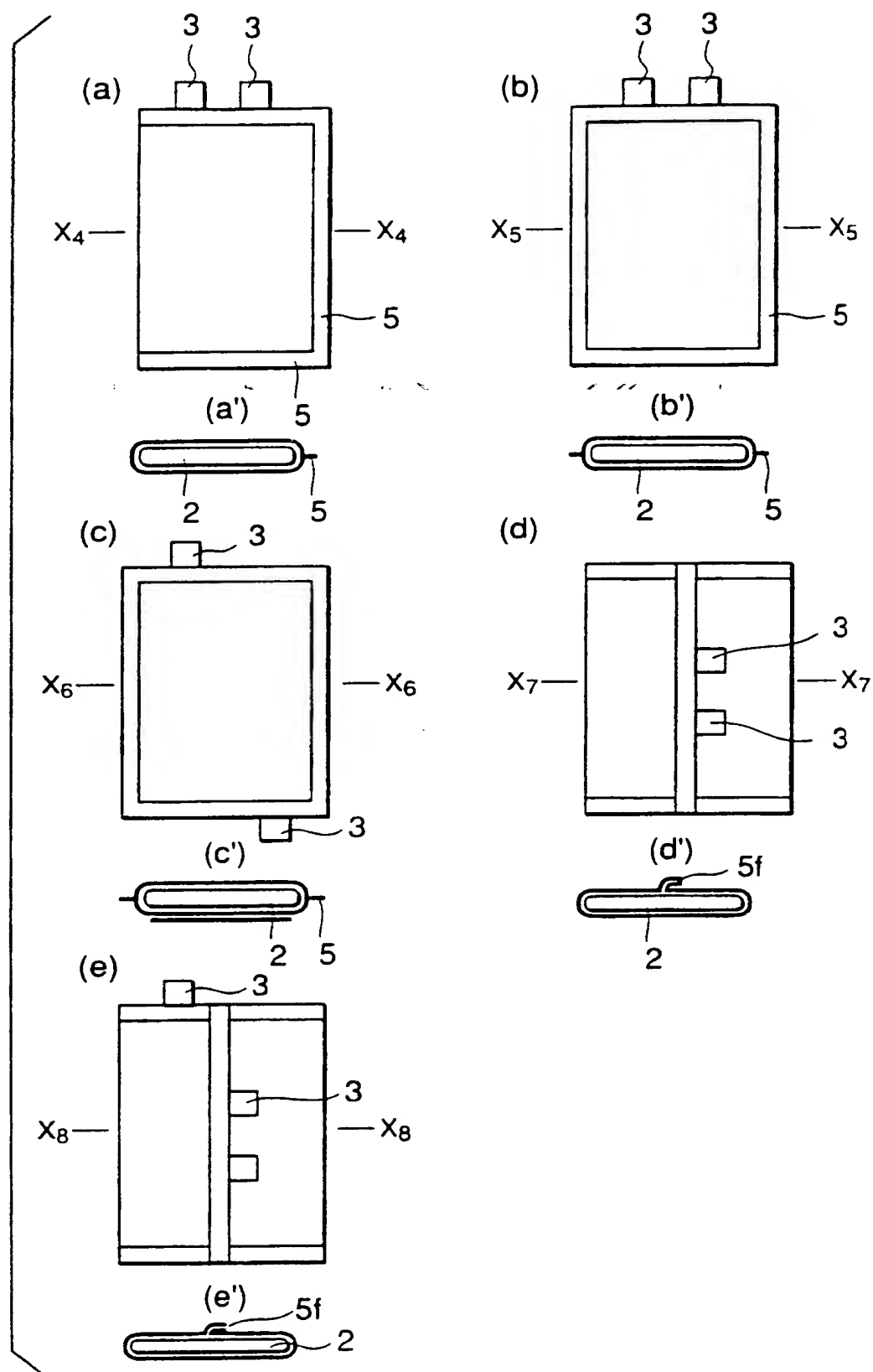


FIG.5

6/23

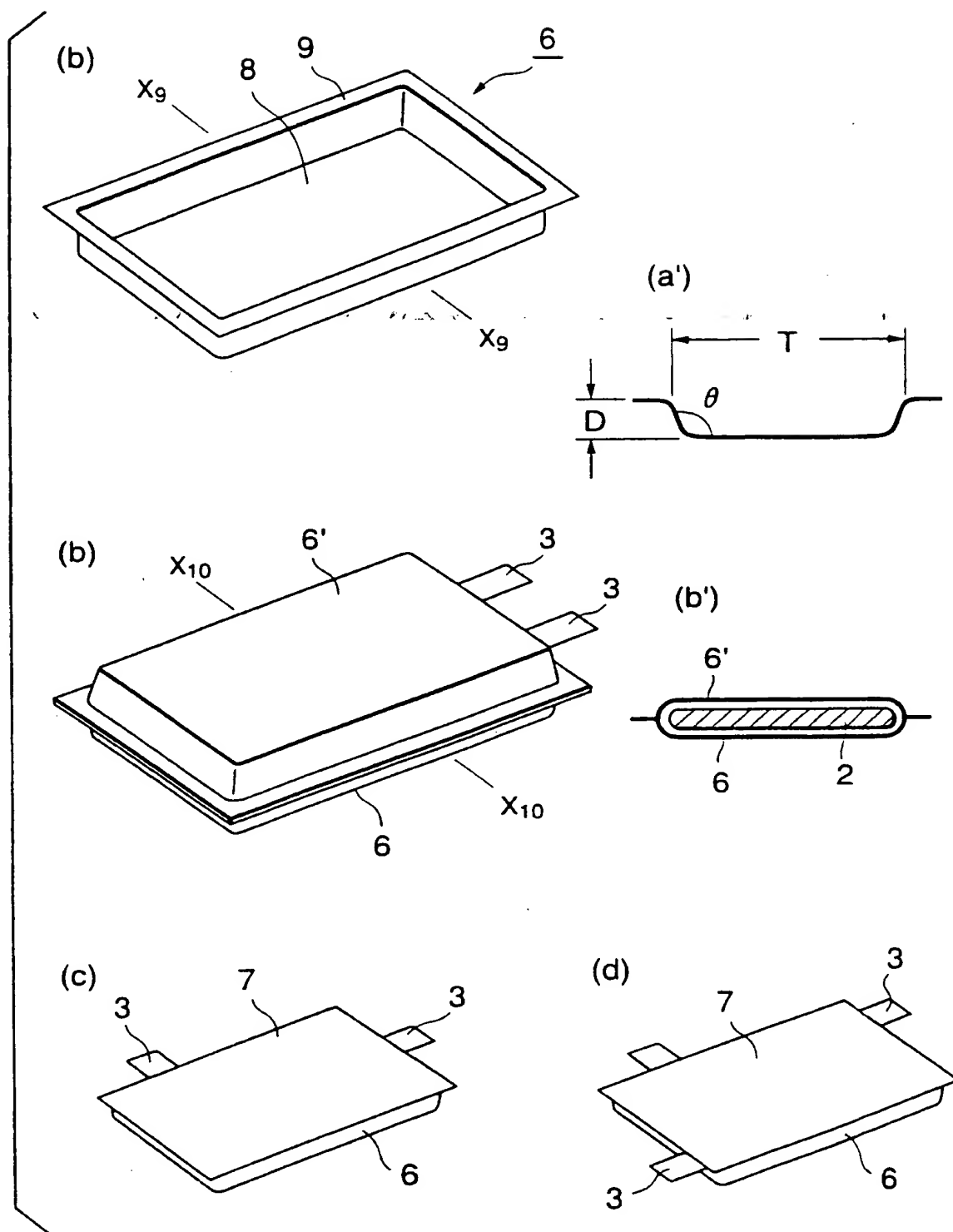


FIG. 6

7/23

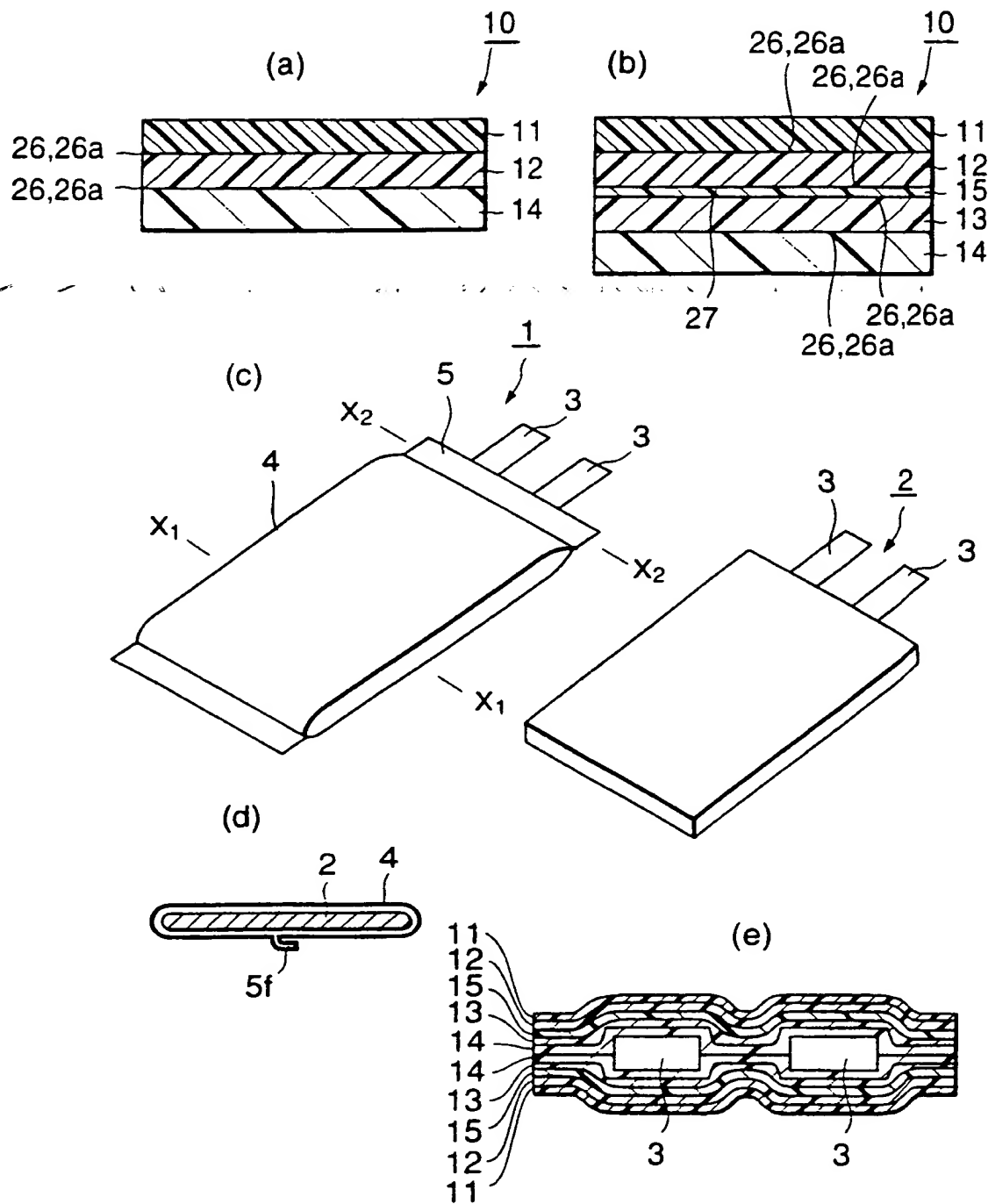


FIG. 7

8/23

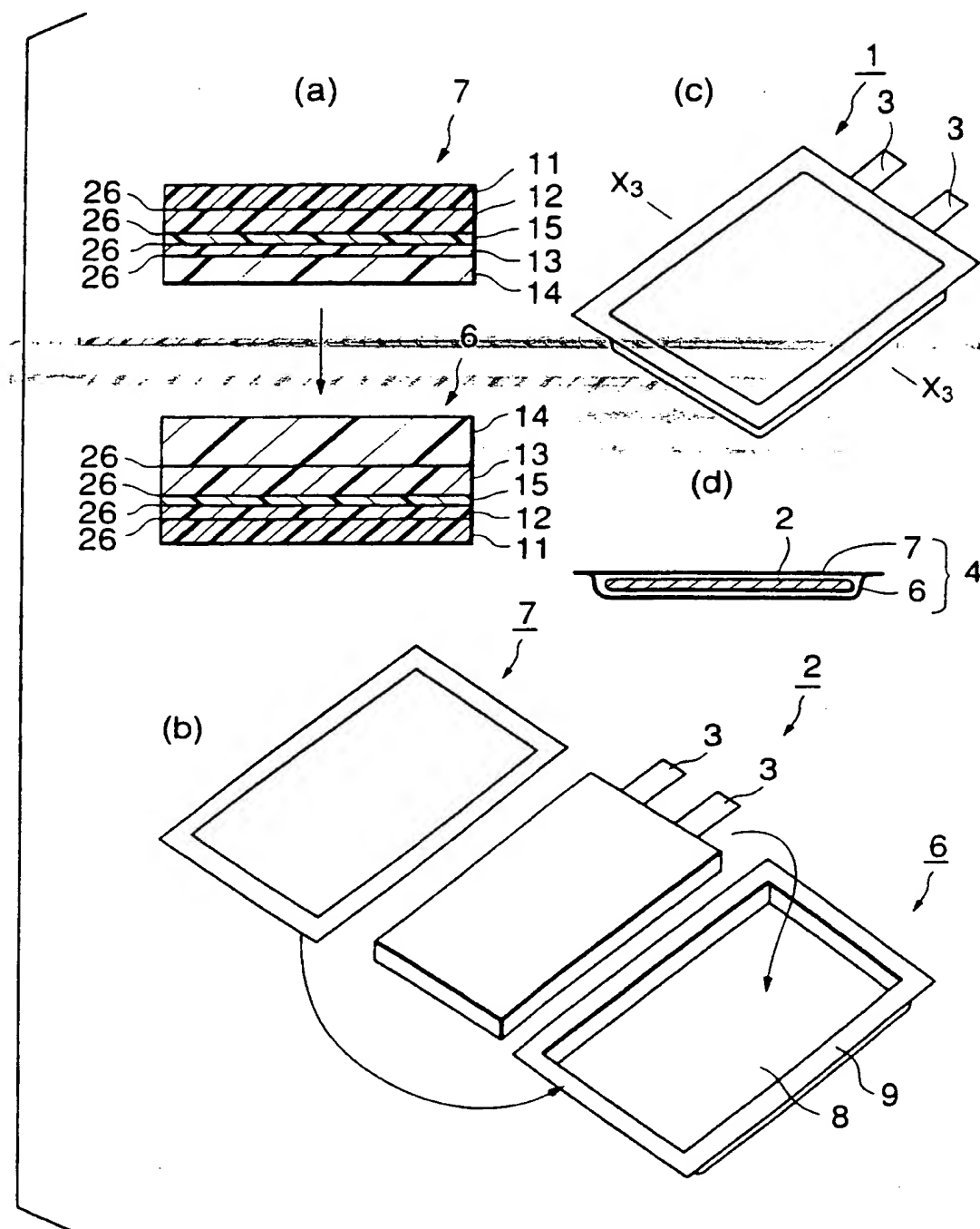


FIG. 8

9/23

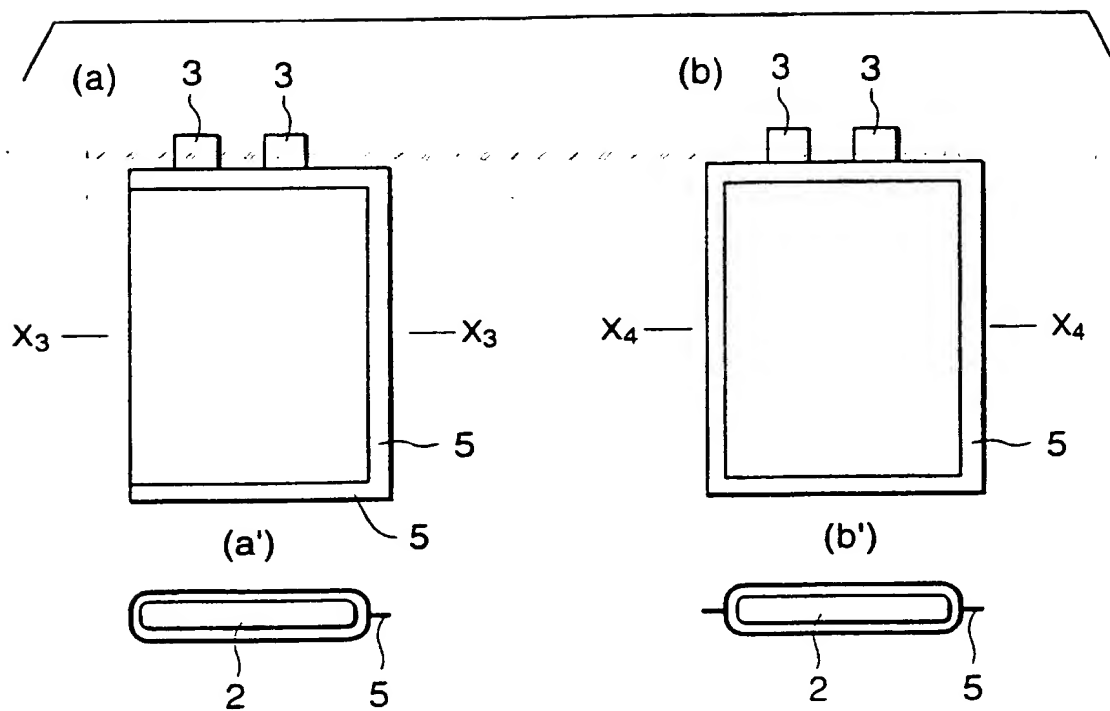


FIG.9

10/23

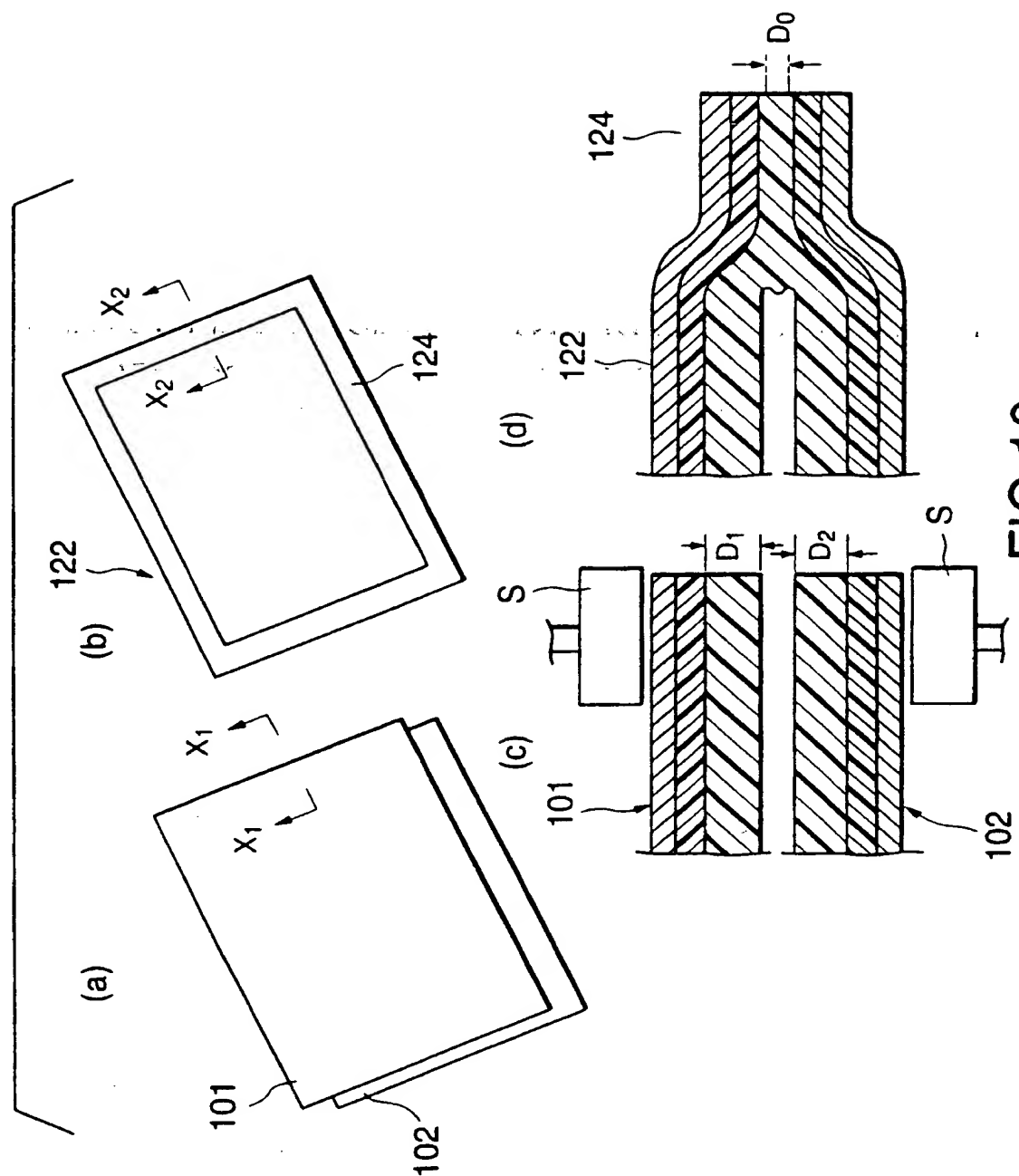


FIG.10

11/23

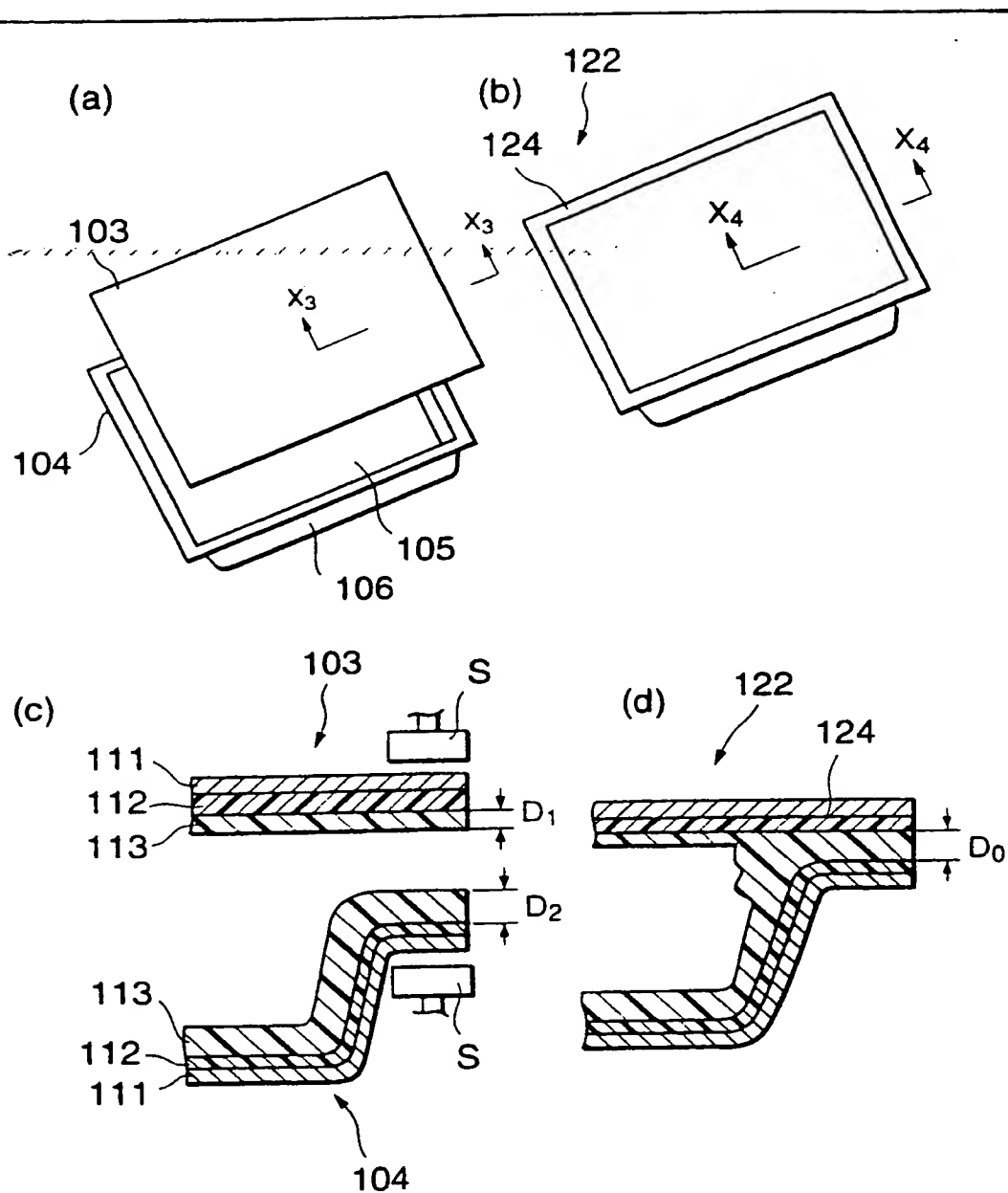


FIG.11

12/23

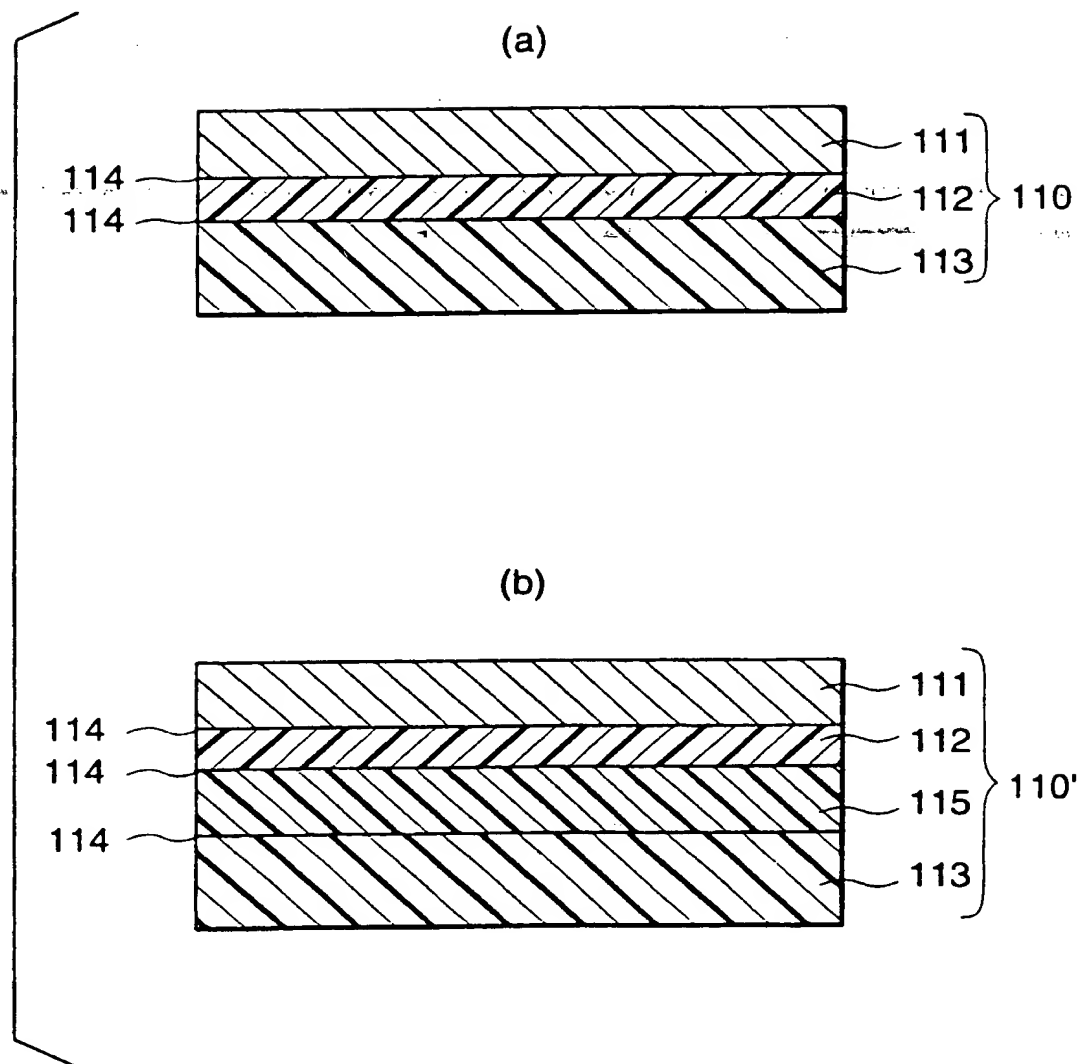


FIG.12

13/23

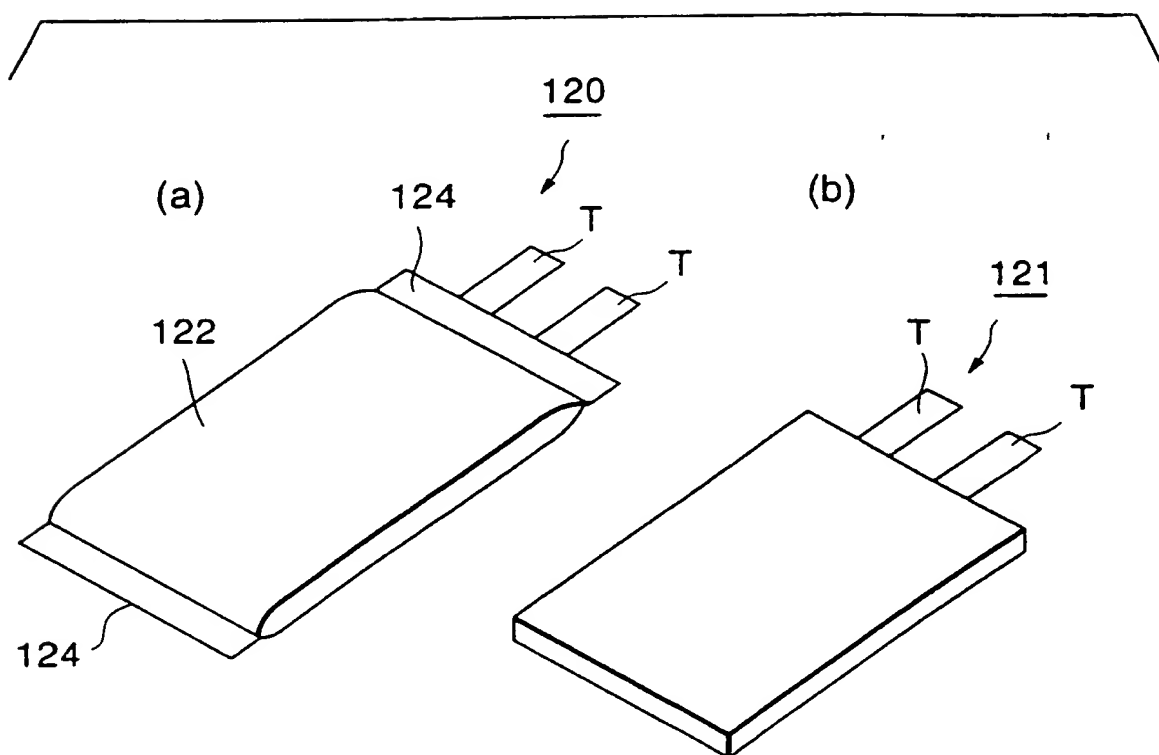


FIG.13

14/23

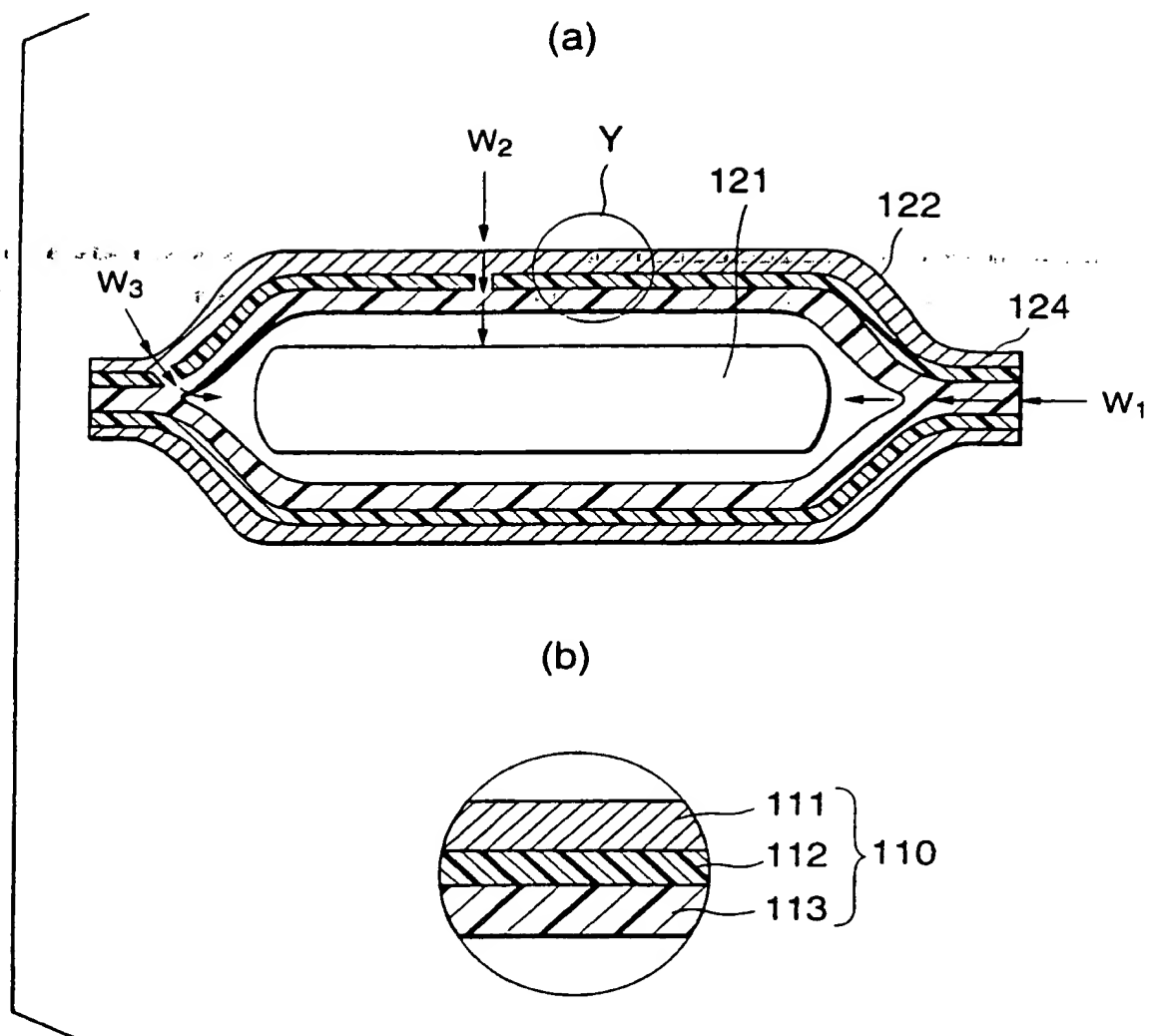


FIG.14

15/23

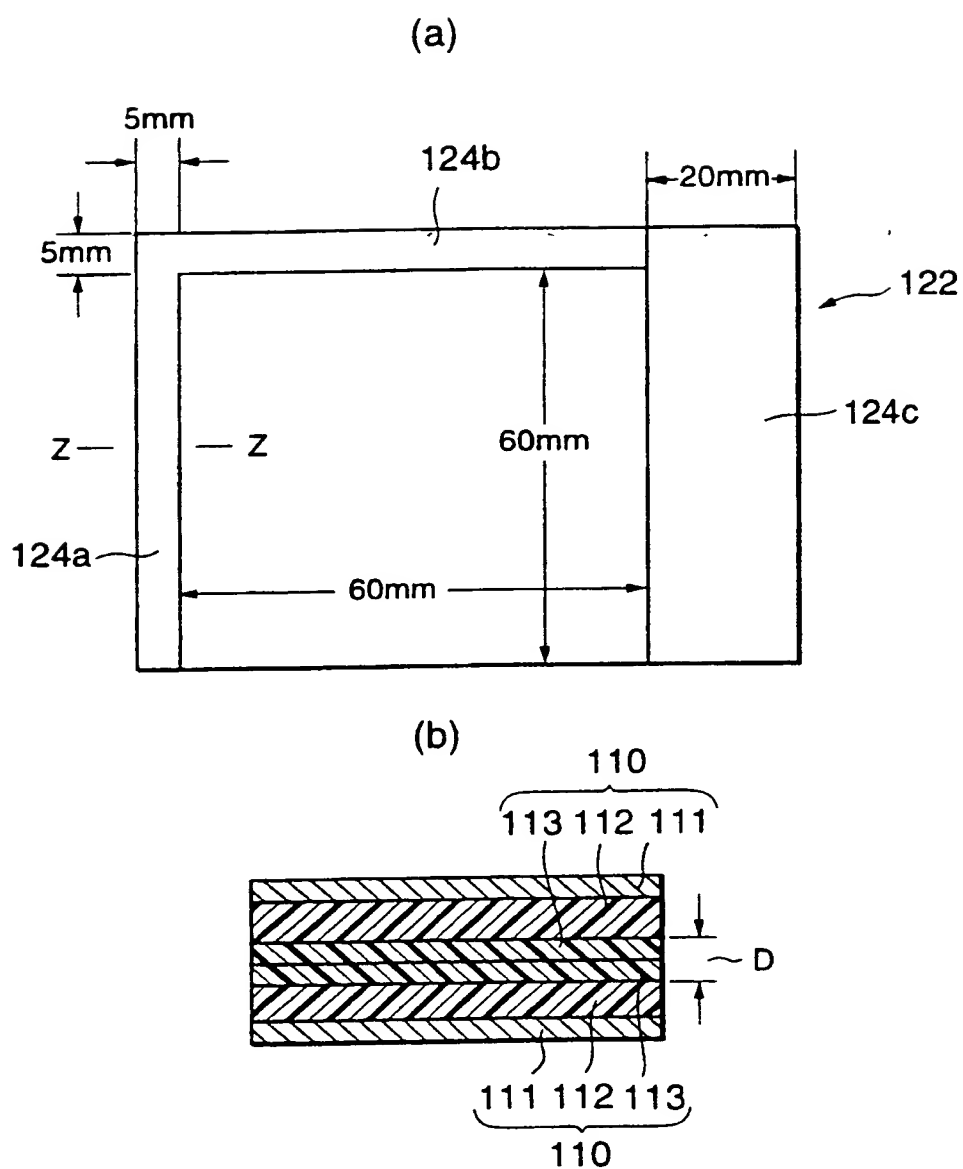


FIG.15

16/23

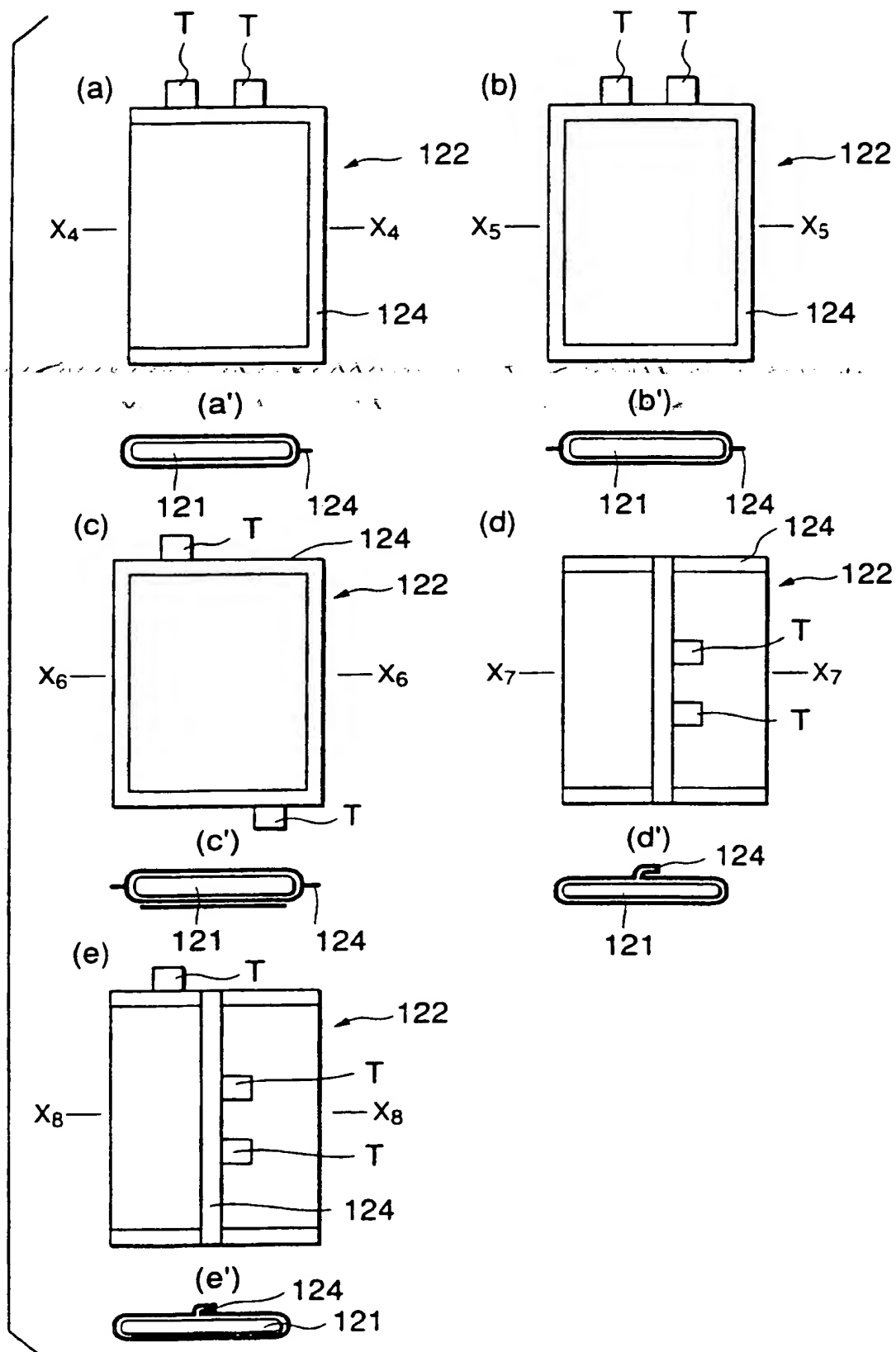


FIG.16

17/23

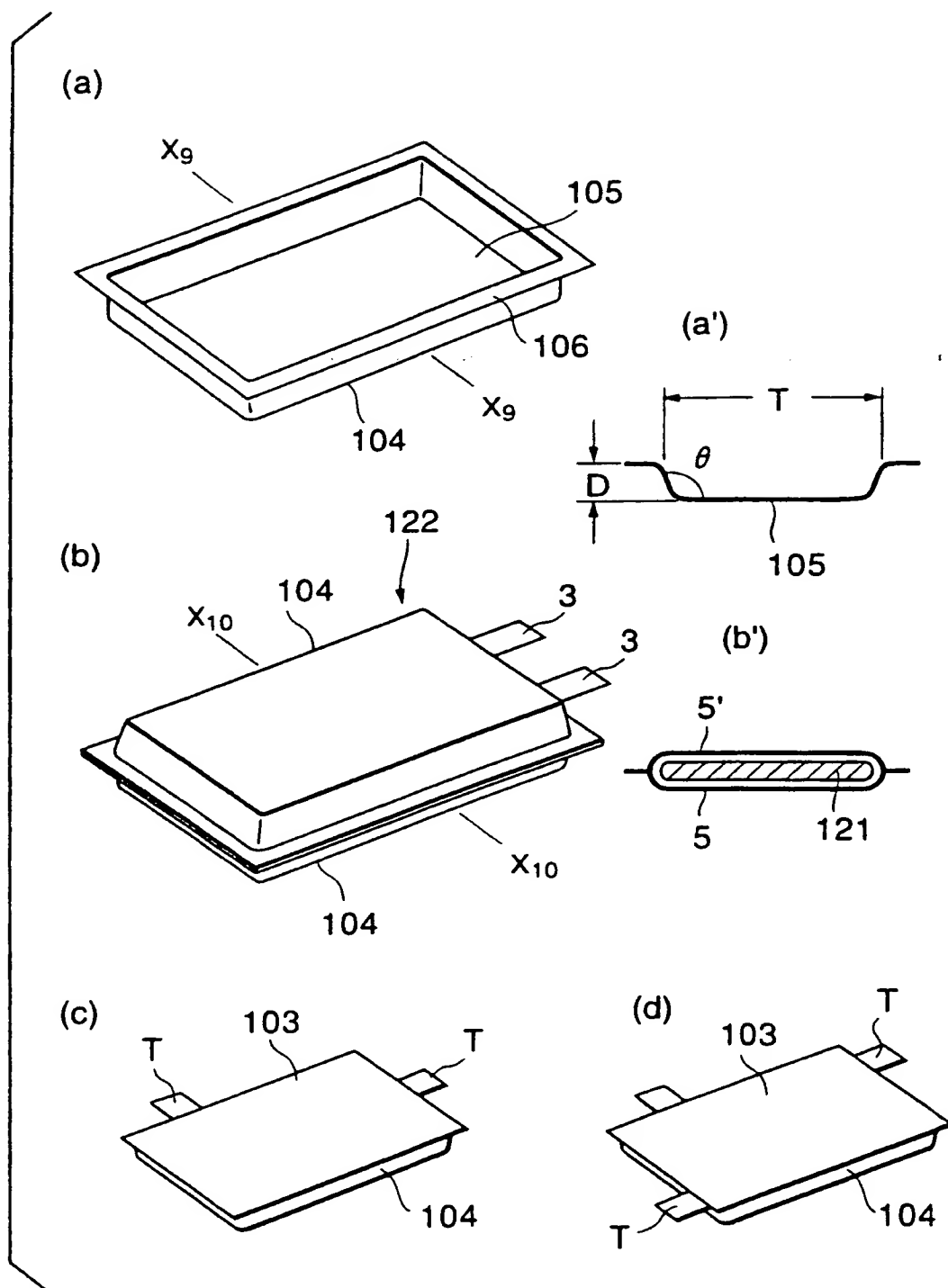


FIG.17

18/23

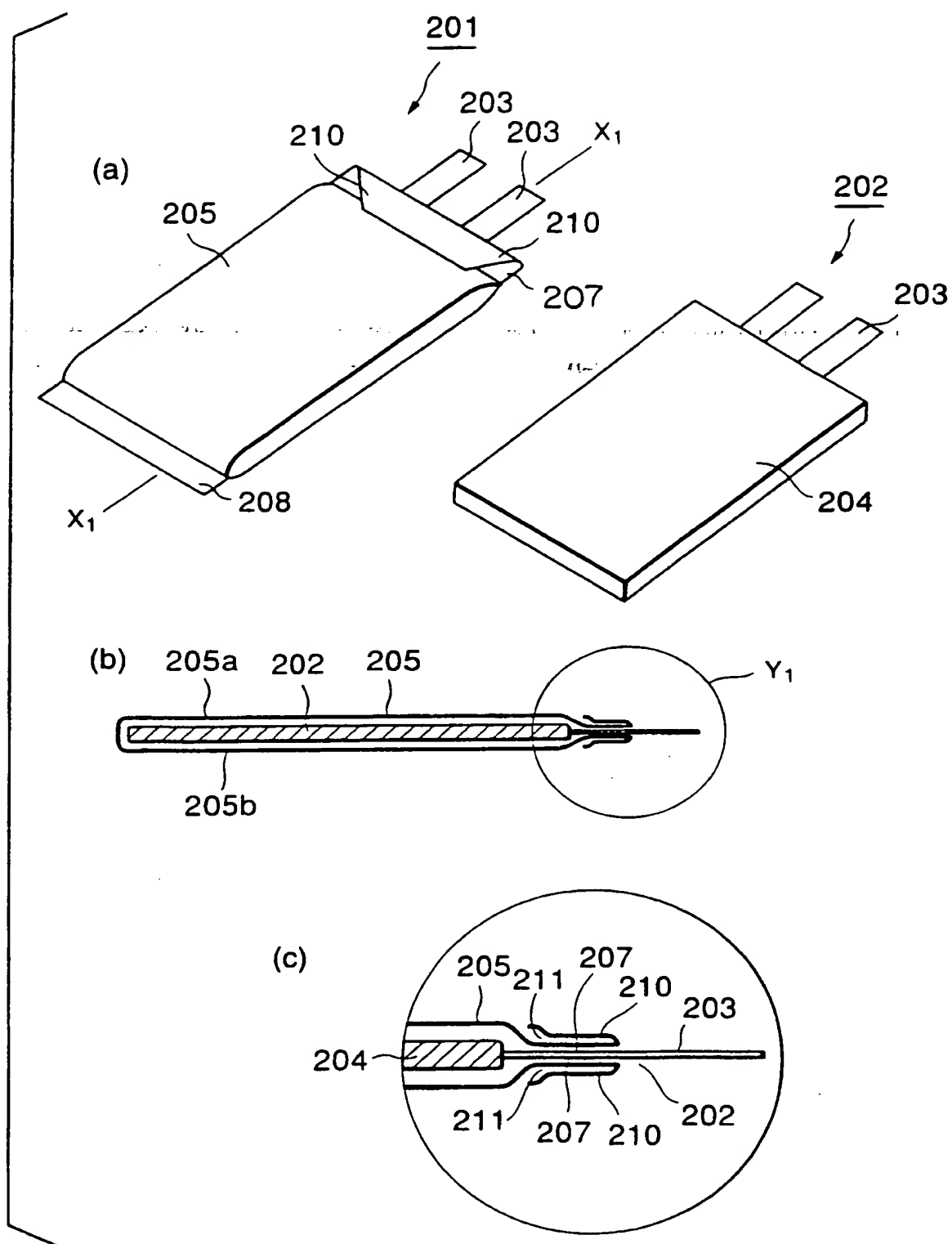


FIG.18

19/23

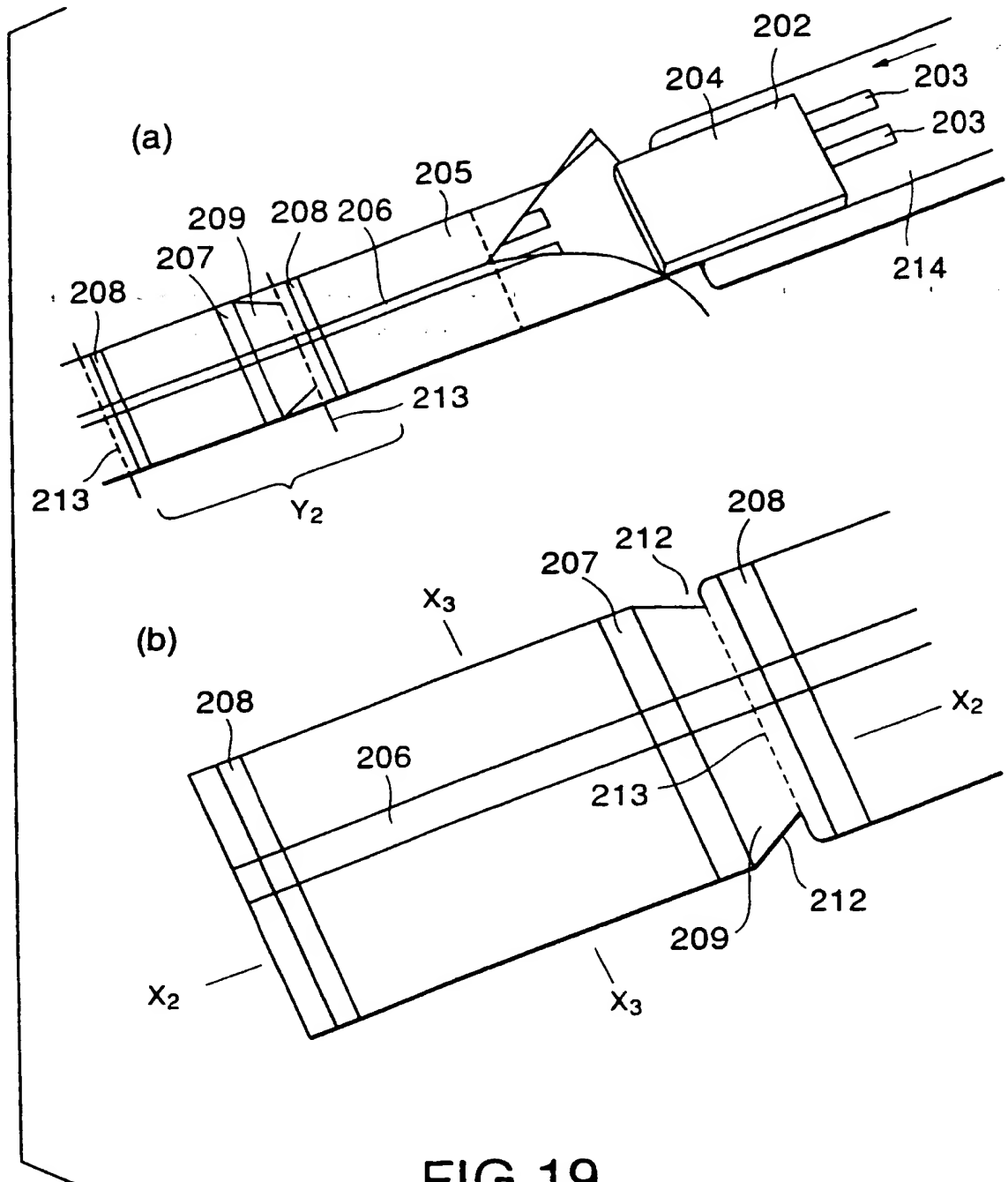


FIG.19

20/23

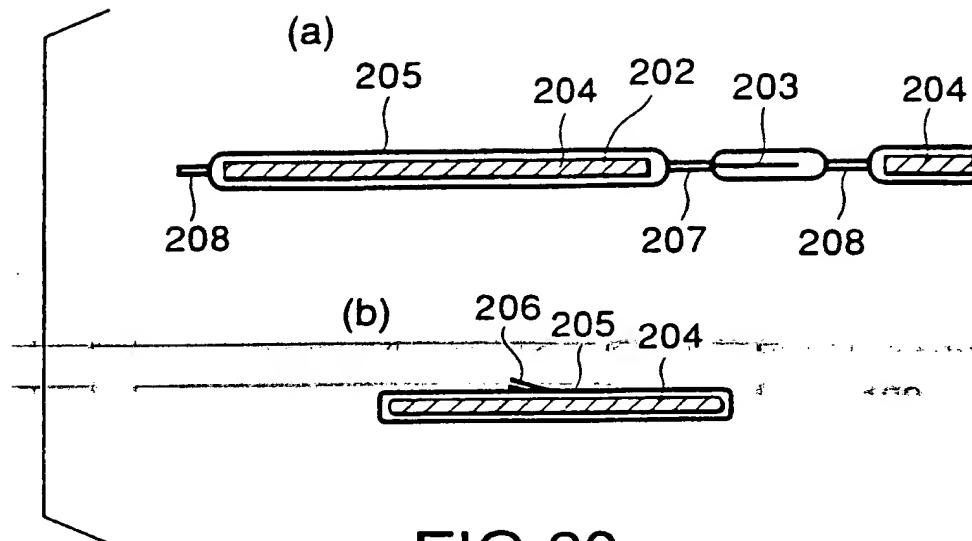


FIG.20

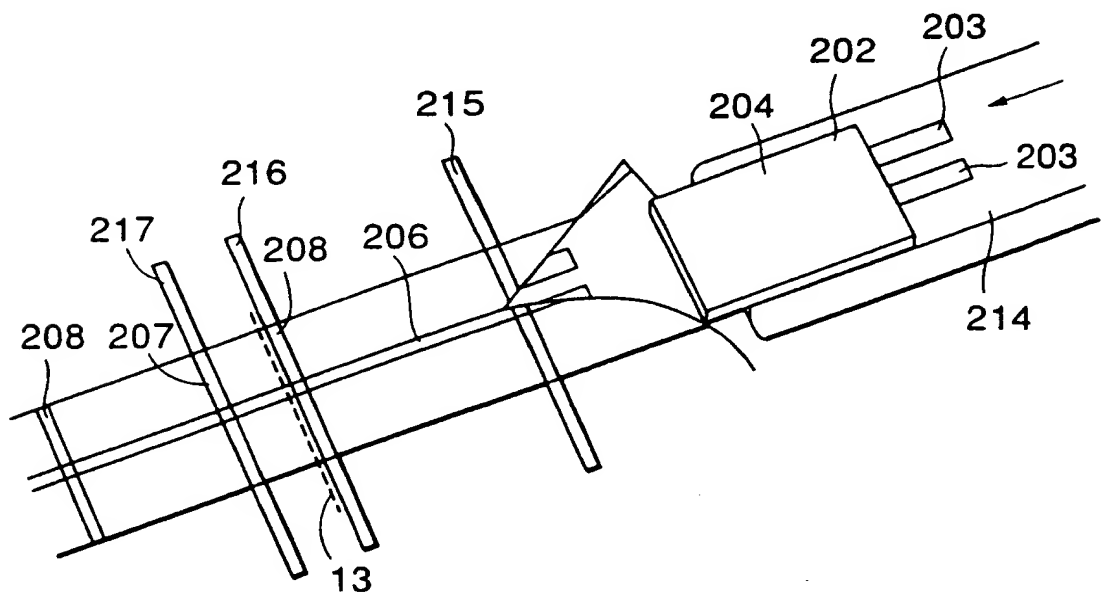


FIG.21

21/23

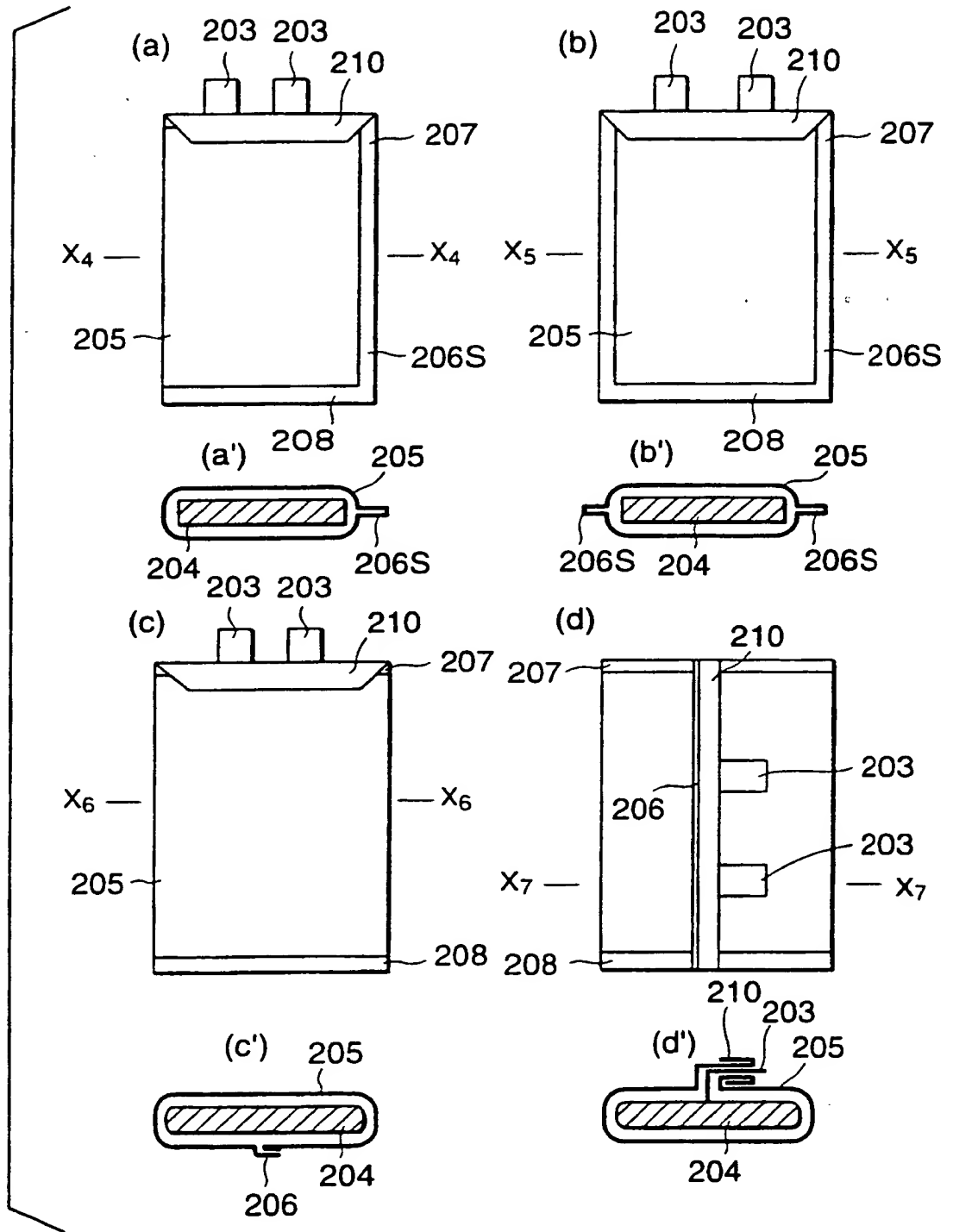


FIG. 22

22/23

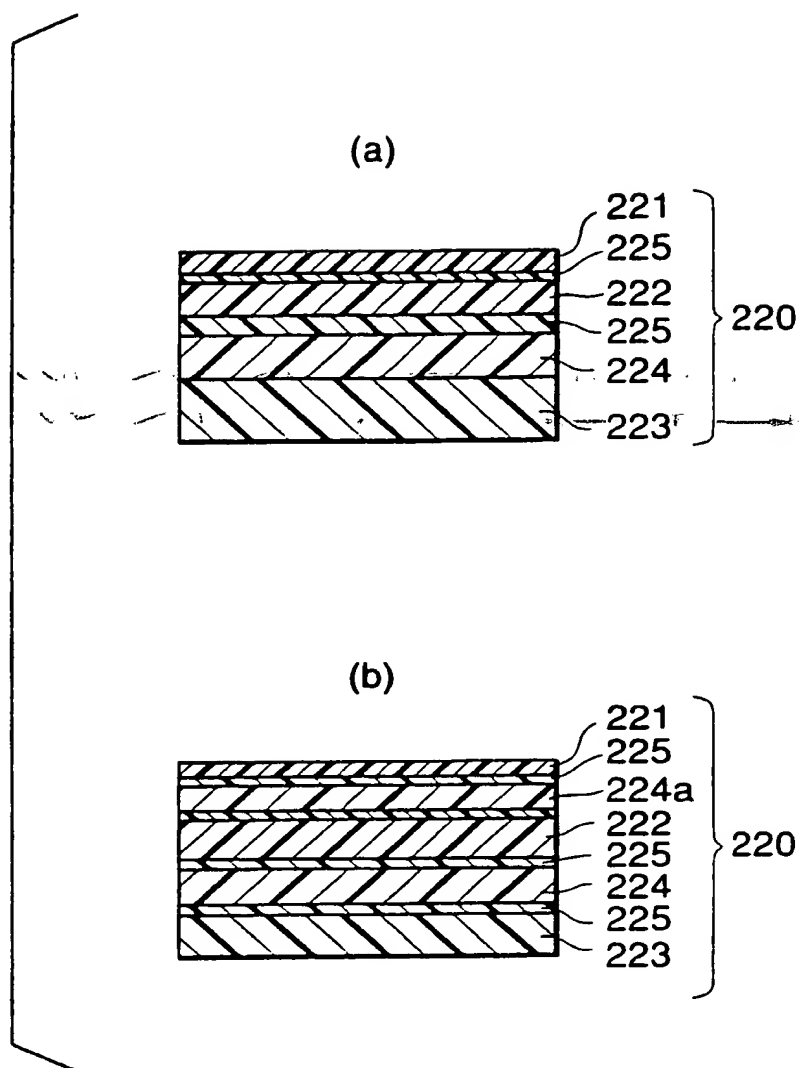


FIG.23

23/23

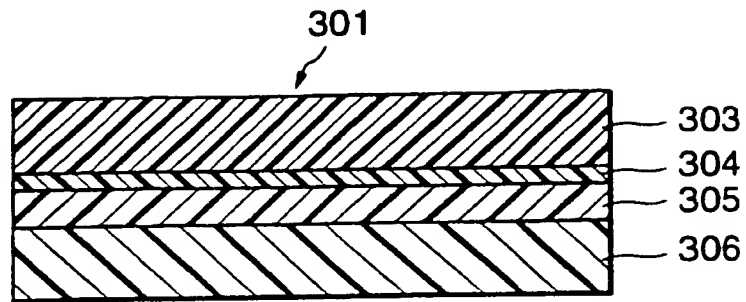


FIG.24

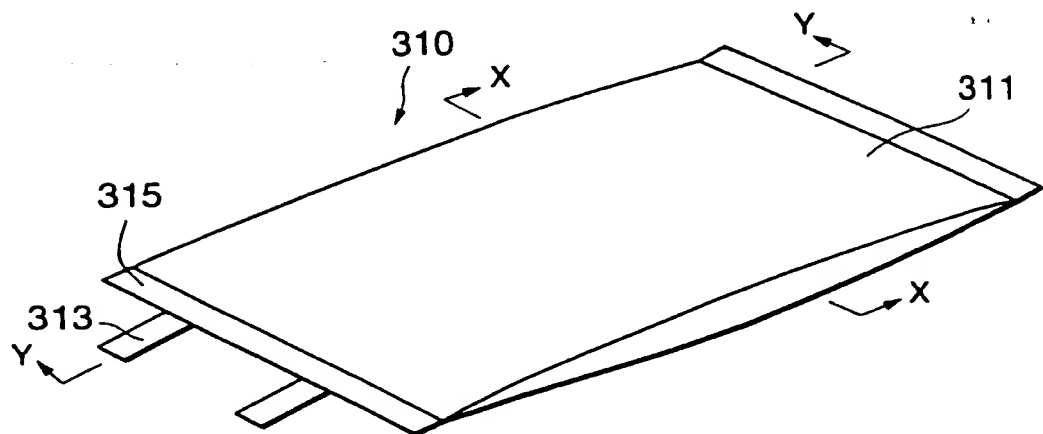


FIG.25

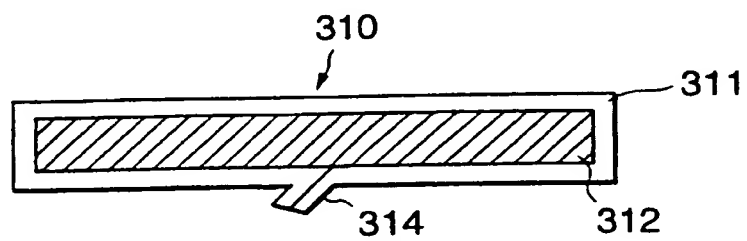


FIG.26

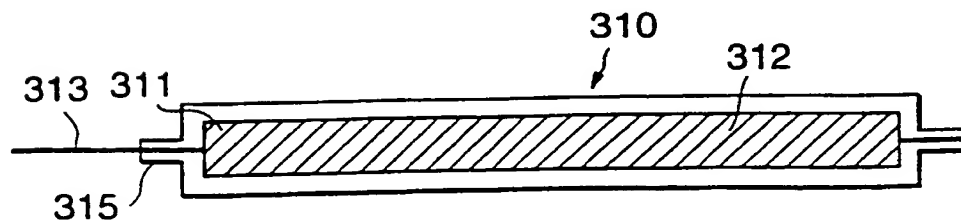


FIG.27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02330

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M2/02, 2/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01M2/02-2/08Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 11-67166, A (SHOWA ALUMINUM CORPORATION), 09 March, 1999 (09.03.99), Claims 1 to 4; Column 3, line 11 to Column 5, line 17 (Family: none)	1-5, 7-13, 15-22, 25, 34-55, 62-67, 81, 88, 89
Y		14, 23, 24, 56-61, 86, 87
A		6, 26-33, 68-80, 82-85
Y	JP, 2-21557, A (Ricoh Company, Ltd.), 24 January, 1990 (24.01.90), Claim 1; page 2, lower right column, line 6 to page 3, upper left column, line 4 (Family: none)	23
Y	JP, 10-208708, A (YUASA CORPORATION), 07 August, 1998 (07.08.98), Claims 1, 2 (Family: none)	24
Y	JP, 9-316422, A (NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY CO., LTD.), 09 December, 1997 (09.12.97), Claims 1, 2; Column 4, line 17 to Column 5, line 9; Column	14, 56-61, 86, 87

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 June, 2000 (09.06.00)Date of mailing of the international search report
20 June, 2000 (20.06.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02330

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	5, lines 41 to 48 (Family: none) JP, 3062551, U (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 14 July, 1999 (14.07.99), Claim 1; Figs. 5, 10 (Family: none)	76

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M2/02, 2/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M2/02-2/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-67166, A(昭和アルミニウム株式会社), 9. 3月. 1999 (09. 03. 99), 請求項1-4, 第3欄第11行目-第5欄第17行目 (ファミリーなし)	1-5, 7-13, 15-22, 25, 34-55, 62-67, 81, 88, 89
Y		14, 23, 24, 56-61, 86, 87
A		6, 26-33, 68-80, 82-85

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 06. 00

国際調査報告の発送日

20.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 正博

4X

9541

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 2-21557, A(株式会社リコー), 24. 1月. 1990(24. 01. 90), 請求項1, 第2頁右下欄第6行目-第3頁左上欄第4行目 (ファミリーなし)	23
Y	JP, 10-208708, A(株式会社ユアサコーポレーション), 7. 8月. 1998 (07. 08. 98), 請求項1, 2 (ファミリーなし)	24
Y	JP, 9-316422, A(日本ポリウレタン工業株式会社), 9. 12月. 1997 (09, 12, 97), 請求項1, 2, 第4欄第17行目-第5欄第9行目, 第5欄第41-48行目 (ファミリーなし)	14, 56-61, 86, 87
P, X	JP, 3062551, U(旭化成工業株式会社), 14. 7月. 1999(14. 07. 99), 請求項1, 図5, 10 (ファミリーなし)	76

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspio)